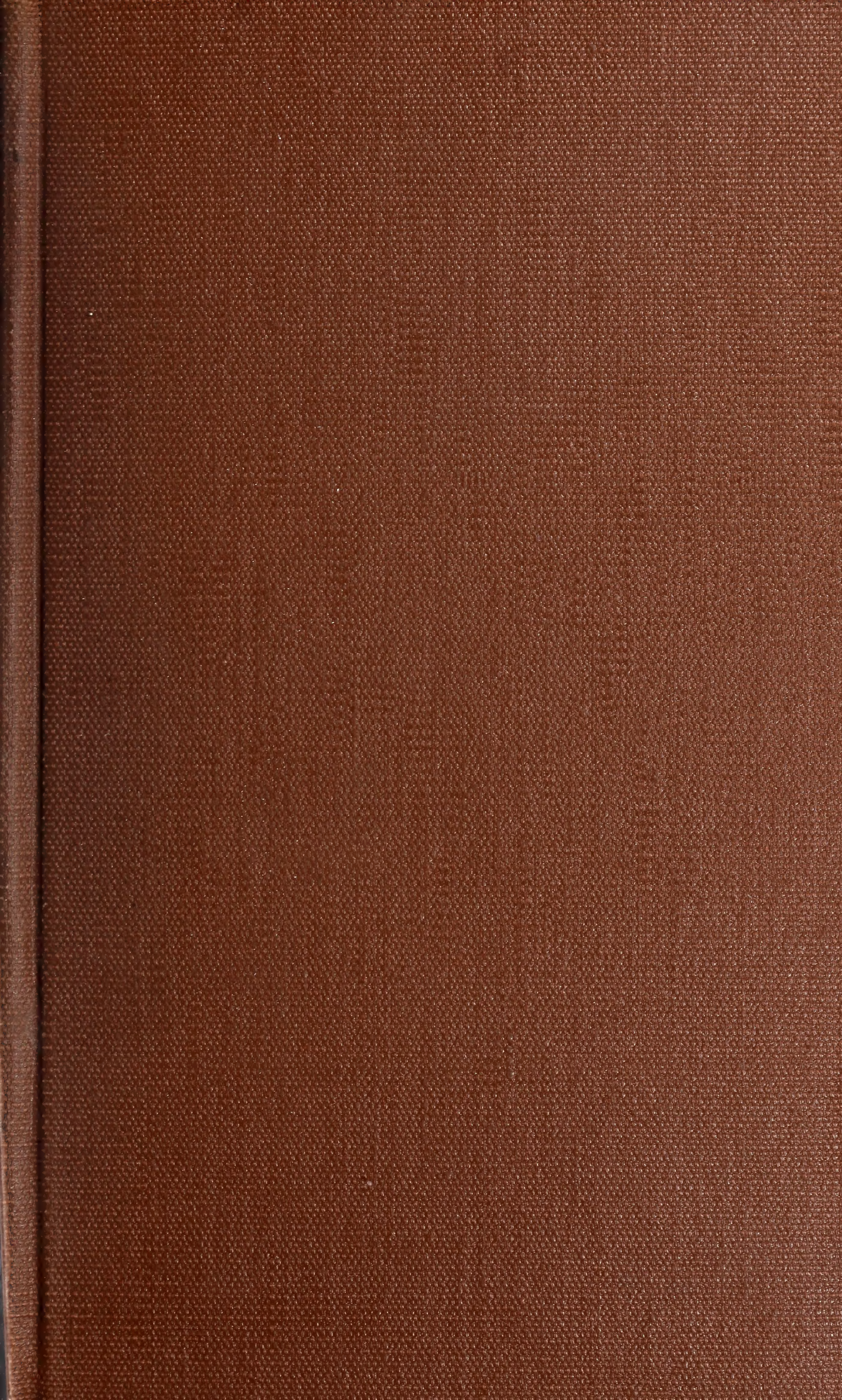


ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

SÉRIE II, TOME IV.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF
1901.

IMPR. JOH. ENSCHEDÉ ET FILS — HARLEM.

TABLE DES MATIÈRES.

Programme de la Société pour l'année 1900.
Programme de la Société pour l'année 1901.
M. W. Beijerinck. — Sur la formation de l'hydrogène sulfuré dans les canaux, et le genre nouveau aërobacter.................... Page 1
J. M. van Bemmelen. — Les accumulations ferrugineuses dans et sous les tourbières. Gisement, composition, formation................ „ 19
J. C. Kapteyn. — Sur la détermination des coördonnées de l'apex du mouvement solaire.................................... „ 93
C. van Eyk. — Sur la formation et les métamorphoses des cristaux mixtes de nitrate de potassium et de nitrate de thallium........ „ 118
W. H. Julius. — Phénomènes sur le soleil, expliqués par la dispersion anomale de la lumière.................................. „ 155
D. Mac Gillavry. — Le mécanisme de la formation des fractures du crâne.. „ 171
M. W. Beijerinck. — Sur diverses formes de variation héréditaire chez les microbes.. „ 213
J. D. van der Waals. — L'équation d'état et la théorie du mouvement cyclique.. „ 231
F. A. H. Schreinemakers. — De l'équilibre dans les systèmes de trois constituants, avec deux et trois phases liquides possibles. VI. *Nouveaux exemples expérimentaux*............................ „ 270
J. D. van der Waals. — Contributions à la connaissance de l'équation d'état.. „ 299
P. Zeeman. — Mesure de l'indice de réfraction du platine chauffé au rouge.. „ 314
P. Zeeman. — Une expérience relative à la propagation anomale des ondes.. „ 318
C. H. Wind. — Sur la règle des phases de Gibbs................ „ 323

J. D. van der Waals. — L'état moléculaire du dissolvant a-t-il une influence sur la diminution de tension de vapeur produite par des sels dissous? .... Page 332
J. L. C. Schroeder van der Kolk. — De la détermination du système cristallin d'un cristal microscopique .... „ 341
F. A. H. Schreinemakers. — Les tensions de vapeur des mélanges binaires et ternaires .... „ 346
E. van Everdingen Jr. — Recherches sur les phénomènes que présentent les métaux traversés par un courant électrique ou calorifique dans un champ magnétique .... „ 371

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

SUR LA FORMATION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ DANS LES CANAUX, ET LE GENRE NOUVEAU AËROBACTER [1])

PAR

M. W. BEIJERINCK.

Il y a quelques années [2]), j'ai rendu compte de la découverte d'un *Spirillum* anaérobie obligatoire, non sporulant, dans lequel j'ai reconnu l'agent de la réduction des sulfates dans les canaux de nos villes, et que j'ai nommé pour cette raison *Spirillum desulfuricans*. J'ai à cette même occasion émis quelques considérations sur le cycle du soufre dans la nature, et montré que l'hydrogène sulfuré d'origine biologique peut encore prendre naissance par trois autres processus, savoir, par la décomposition de matières albuminoïdes, directement aux dépens du soufre libre, et enfin aux dépens des sulfites et des thiosulfates. Le soufre, ainsi que ses combinaisons oxygénées les plus simples, passent, au contact de certains microbes, avec une grande facilité, à l'état d'hydrogène sulfuré. Il suffit d'introduire ce corps dans une solution sucrée en fermentation alcoolique pour s'en convaincre. Mais comme je l'ai dit, la réduction sulfatique tout au contraire est un phénomène absolument particulier, qui n'est dû qu'à un seul agent déterminé et ne peut être provoqué par les bactéries ordinaires [3]).

[1]) J'emploie ici la désignation hydrogène sulfuré pour la production, non seulement de ce corps sensu stricto, mais encore des autres sulfures biogènes, qui peuvent transformer l'acétate de plomb en sulfure.

[2]) *Centralbl. f. Bakt.*, 2e Abt., Bd. I, 1895, p. 1. — *Académie des sciences d'Amsterdam*, 1895. — *Arch. Néerl.*, T. XXIX, 1896, p. 233.

[3]) La question de la réduction des sulfates, malgré mes recherches, est encore très mal comprise, comme je m'en aperçois une fois de plus dans un article de la

Il va de soi que toute espèce de bactéries, admettant que leur protoplasme renferme du soufre, pourraient à mon avis décomposer des sulfates afin de se procurer cet élément; il en résulterait qu'après leur mort, le soufre pourrait être mis en liberté comme hydrogène sulfuré par d'autres microbes aux dépens des albuminoïdes dont leur protoplasma est constitué. Cependant les recherches faites dans ce but, en partie avec les bactéries acétifiantes, en partie avec les *Bacterium coli commune* et *B. lactis aërogenes*, ont montré que dans les liquides nutritifs d'où le soufre était exclu aussi complètement que possible, ces microbes se développaient tout aussi vigoureusement que si on leur offrait en même temps des combinaisons sulfurées. Il semble donc tout au moins que le protoplasme de ces bactéries est privé de soufre. Je ne crois pas cependant cette question complètement tranchée.

Dans mon travail sur la réduction des sulfates, j'ai dit croire possible que le sulfate pourrait fournir, outre de l'acide sulfhydrique, un peu de sulfite ou d'hyposulfite. Maintenant que je connais mieux les phénomènes, je crois devoir conclure qu'il n'en est pas ainsi: tout le sulfate se transforme à la réduction en hydrogène sulfuré ou en combinaisons dont l'acide chlorhydrique déplace autant d'acide sulfhydrique qu'il correspond au sulfate disparu. Le déficit d'hydrogène sulfuré que j'avais constaté jadis par la méthode iodométrique, doit donc être attribué sans doute à du soufre combiné dans des matières organiques ou éliminé à l'état pur, fait que j'avais alors admis comme probable, mais que je crois à présent démontré.

La signification biologique de la réduction des sulfates, c'est-à-dire la question de l'utilité de ce phénomène pour les microbes actifs, surtout en présence du développement colossal qu'elle prend par exemple dans les estuaires des Pays-Bas, me porte à croire à quelque grand avantage résultant de la réduction pour son agent. Peut-être s'agit-il ici de créer un milieu ayant une affinité extraordinaire pour l'oxygène; ce milieu déprimerait la tension de ce gaz, que l'action très variable des courants et des vagues amènent sans cesse dans les couches profondes, et pourrait

---

„*Wochenschr. f. Brauerei*", Jahrg. XVI, 1899, p. 688, où M. Windisch prétend que la levûre de bière produit de l'hydrogène sulfuré aux dépens du gypse. Cette opinion est complètement erronée. La levûre ne réduit les sulfates en aucune manière; elle ne peut même pas réduire les nitrates à l'état de nitrites. Mais elle produit avec la plus grande facilité de l'hydrogène sulfuré aux dépens des corps albuminoïdes, des sulfites, des thiosulfates et du soufre.

en régulariser l'afflux à tel point que la microaérophilie du ferment sulfatique „anaérobie" serait satisfaite sans interruption. Je suis en effet persuadé qu'ici aussi il y a microaérophilie et que l'oxygène combiné dans le sulfate ferreux ne suffit pas à couvrir les besoins d'oxygène libre [1]). Peut-être aurai-je plus tard l'occasion de revenir sur le phénomène biologiquement et géologiquement très important de la formation d'hydrogène sulfuré dans les estuaires.

1. *Production d'hydrogène sulfuré dans les canaux des villes.*

Malgré que la réduction des sulfates, qui se fait aussi bien dans l'eau douce que dans l'eau salée, produise de beaucoup la plus grande partie de l'hydrogène sulfuré formé dans la nature, il n'en est pas moins indubitable que dans notre entourage ce corps ne se forme pas seulement aux dépens des sulfates, mais aussi des albuminoïdes et du soufre libre. Les albuminoïdes sont introduits dans nos canaux en partie par les eaux ménagères, en partie aussi par la mort des organismes vivants. Ce sont surtout les sulfures formés à la surface des eaux, où ils s'évaporent, qu'il faut considérer comme provenant des albuminoïdes et du soufre libre; tandis que la réduction des sulfates demeurera plus étroitement localisée dans le limon des couches profondes, parce que c'est là seulement que l'anaérobiose durable est assurée, et avec elle l'existence du *Spirillum desulfuricans*. L'acide sulfhydrique formé de l'une ou de l'autre de ces deux manières dans les couches profondes rencontrera en remontant de l'oxygène dissous, et provoquera ainsi le dépôt de soufre, auquel doivent contribuer aussi les sels ferriques, ainsi que je l'ai exposé antérieurement. Or ce soufre se retransforme très facilement en hydrogène sulfuré, ce qui, comme nous le verrons, est dû aux mêmes bactéries, qui prennent une part très active à la formation de sulfures aux dépens des albuminoïdes.

Quand la quantité des corps organiques dans *la vase* est très considérable, comme p. ex. dans les canaux de Delft, où les tanneries et distilleries écoulent depuis longtemps leurs eaux de déchet, les conditions d'existence des anaérobies ordinaires de la putréfaction des albuminoïdes [1]) sont réalisées, tandis que le *Spirillum desulfuricans* est moins

---

[1]) Voir pour les détails sur la microaérophilie et la putréfaction des albuminoïdes mon travail sur „Les anaérobies et l'oxygène libre", dans les *Arch. Néerl.* Sér. 2, T. II, 1899.

abondant, à cause de l'accumulation des matières organiques. Parmi les espèces qui entrent en ligne de compte dans la putréfaction des albuminoïdes, j'ai parlé des trois principales (*Proteobacter septicum*, *P. skatol*, *P. pseudopulcher*), à une autre occasion. Il a été démontré depuis que ces microbes produisent non seulement de l'hydrogène sulfuré, mais encore les affreux sulfures du groupe du mercaptan.

Cependant il est établi que dans *l'eau* des canaux il y a en dissolution trop d'oxygène pour permettre la vraie putréfaction des albuminoïdes; et il est tout aussi certain que cependant cette eau, et plus spécialement même les couches superficielles de cette eau, perdent leurs albuminoïdes sous l'influence de ces microbes, avec production d'acide sulfhydrique. Les formes dont il s'agit ici doivent donc être des organismes aérobies ou anaérobies facultatifs (plus exactement temporaires), et opérer la décomposition ci-dessus quand l'accès de l'oxygène est limité.

Il n'est donc pas sans importance de résoudre la question, à quelles espèces ces microbes appartiennent en majorité; et de rendre visible, même en présence d'air, la production d'hydrogène sulfuré dont ils sont les agents, de telle manière que la détermination du nombre des organismes producteurs de sulfures soit possible dans un échantillon d'eau donné.

2. *La réaction au blanc de plomb.*

J'ai trouvé la solution de cette question dans un dispositif que je nommerai la „réaction au blanc de plomb". J'ai reconnu que le blanc (carbonate) de plomb, quand on l'ajoute aux substratums un peu alcalins ordinairement en usage pour les cultures bactériologiques, ne contrarie que très peu la croissance. Les formes dégageant de l'acide sulfhydrique surtout sont à peine sensibles au sel de plomb, peut-être justement parce que les traces qui passent en solution sont immédiatement transformées en sulfure insoluble et inactif. Il est vrai que certaines bactéries de l'eau à développement lent, qui ne croissent que très mal même sur les plaques ordinaires à l'extrait de viande gélatiné, et qui n'ont guère qu'une importance toute relative dans l'examen ordinaire des eaux, subissent l'influence nuisible du plomb; mais ceci n'enlève naturellement rien de sa valeur à l'expérience. Celle-ci peut-être faite de la manière suivante.

On ajoute à de l'extrait de viande gélatiné ou gélifié (par l'agar) une quantité suffisante de blanc de plomb pour que l'on puisse en couler des plaques d'un blanc de neige égal. Si on verse à la surface de ces plaques de l'eau de canal diluée d'eau stérilisée, et qu'on cultive à 23° C., on voit au bout d'un ou deux jours se développer tous les germes producteurs de sulfures sous forme de colonies brunes, les autres sous forme de colonies incolores. Comme le sulfure de plomb déposé dans les colonies brunes est stable au contact de l'air, cet état persiste et se dessine de plus en plus nettement. Des stries sur plaques au blanc de plomb neuves empruntées à des colonies de microbes sulfurogènes se comporteront de même et se développeront en cultures brun foncé. Dans les cultures un peu plus âgées, où les colonies sont déjà assez grandes pour continuer à exercer leurs fonctions, en vertu de leur anaérobiose temporaire, même à l'abri de l'air, la formation de sulfure de plomb peut être rendue encore plus intense en recouvrant les colonies d'une plaque de verre intimement appliquée sur la gélatine. On empêche ainsi l'évaporation ou l'oxydation d'une partie de l'hydrogène sulfuré, qui se fait toujours sentir chez les colonies non recouvertes. Bien que ce procédé fasse se fusionner aisément un certain nombre des colonies, il est cependant à recommander d'examiner de cette manière une partie de la plaque de culture. C'est seulement quand les colonies sont capables de sécréter des acides que la croissance s'arrête, parce qu'il prend naissance des sels de plomb solubles et vénéneux. Cette sécrétion d'acides s'observe p. ex. quand les plaques renferment du sucre. L'acide carbonique toutefois n'a pas d'influence nuisible sur le phénomène.

L'ensemencement direct, p. ex. d'eau de canal diluée sur une plaque au blanc de plomb, fournit un résultat aussi simple que facile à embrasser. On reconnaît immédiatement qu'un grand nombre d'espèces bactériennes produisent des sulfures. Il y a surtout un groupe d'espèces qui par sa généralité mérite spécialement l'attention, c'est le groupe des bactéries de fermentation anaérobies temporaires (facultatives) proprement dites, parmi lesquelles le *B. coli commune,* tant par son abondance que par l'intensité de la production de sulfure, occupe le tout premier rang. Vient ensuite dans l'échelle le *B. lactis aërogenes,* un peu plus rare, mais toujours encore bien commun, qui se rattache par une série de formes intermédiaires, également ferments énergiques et producteurs actifs de sulfures, au *B. coli commune.*

Bien que ces bactéries se rencontrent aussi très généralement dans le

sol des jardins et la terre arable, et résistent à la dessiccation, je crois cependant qu'elles sont capables de *se multiplier* suffisamment dans la vase et l'eau des canaux des villes pour pouvoir être considérées comme appartenant à la „flore aquatique".

Si l'on examine des quantités suffisantes d'eau de canal au moyen de l'expérience au blanc de plomb, on s'aperçoit qu'un grand nombre d'autres espèces encore sont de réels producteurs de sulfures; beaucoup d'entre elles forment même individuellement encore plus de sulfure de plomb que le *B. coli commune* lui-même. Cependant il résulte de leur dispersion relativement faible, qu'ils n'ont qu'une importance secondaire au point de vue de la production totale d'hydrogène sulfuré. Beaucoup de ces organismes proviennent de la terre, et ont été emportés par la pluie dans les cours d'eau; ils appartiennent donc en réalité à la flore terrestre.

Je me rends, comme je l'ai dit, parfaitement compte du fait que bien des formes microbiennes ne se développent pas sur les plaques au blanc de plomb; je n'ai pu p. ex. jamais y rencontrer les spirilles, qui ne croissent que très mal même sur les plaques ordinaires à l'extrait de viande, sans plomb. Cependant on ne peut douter que les bactéries de fermentation proprement dites, anaérobies temporaires, prennent une part prépondérante à ce processus. Comme il ne s'agit ici que d'un groupe de formes nettement délimité qui se distingue également par une série d'autres caractères, il semble tout indiqué de les réunir en un genre commun *Aërobacter*. Je crois établir par là un genre réellement naturel, dont les représentants possèdent une parenté généalogique très proche. C'est donc tout autre chose que la désignation de *Photobacter*, que j'avais antérieurement choisie comme un nom de „genre physiologique", et où se trouvaient réunis au moins trois groupes de formes non alliées. C'est tout autre chose aussi que les „genres" *Bacillus, Bacterium, Sarcine,* etc., qui peuvent renfermer les formes les plus distinctes.

Avant de passer à la considération de ce genre nouveau, un mot encore sur les formes qui ne produisent pas de sulfure dans l'expérience au blanc de plomb. Parmi ces formes le *Bacillus fluorescens liquefaciens* attire tout d'abord l'attention, tant par sa présence générale dans l'eau des canaux que par le développement abondant des colonies. Aussi la plupart des variétés du *B. fluorescens non liquefaciens,* de même que l'espèce précedente très généralement répandues dans l'eau de canal, ne produisent-elles pas de sulfure ou très peu. Cependant je ne crois guère que ces bactéries appartiennent à la flore aquatique ordinaire, car elles

ont un tel besoin d'oxygène qu'elles ne trouvent dans l'eau que relativement peu l'occasion de se multiplier. La majorité de ces bactéries sera probablement emportée par les pluies dans les cours d'eau, ce qui n'est pas à coup sûr le cas de l'*Aërobacter*. Une troisième espèce qui ne produit pas de sulfure, mais que je n'ai pas encore déterminée, et que je rencontre sur les „plaques au blanc de plomb" sous forme de colonies blanches molles, non liquéfiantes, de bâtonnets courts, est intéressante en ce qu'elle est peut être la bactérie la plus générale de la flore aquatique.

Mais revenons au genre *Aërobacter*, qui importe seul pour le reste de notre objet.

3. *Création du genre Aërobacter.*

Les *Bacterium coli commune* et *B. lactis aërogenes* ont été isolés en 1886 par Escherich de l'intestin des enfants à la mamelle; l'auteur en fit des espèces particulières [1]). Depuis lors un grand nombre d'ouvrages ont paru sur ces bactéries, surtout sur la première; et il est établi actuellement que les deux espèces se rencontrent sous de nombreuses variétés, en partie intermédiaires entre les deux types. J'ai encore appris à connaître par observation directe quelques formes, qui diffèrent suffisamment des deux espèces ci-dessus pour faire admettre une distinction spécifique. D'autre part j'ai découvert de nouvelles séries de variétés qui relient entre elles d'une manière presque continue les espèces que je distingue, et aussi avec les deux espèces ci-dessus. J'ai donc acquis la conviction absolue des rapports de parenté dans ce groupe, que je considère comme très naturel, et qui se distingue si nettement des autres formes bactériennes que je crois indispensable de réunir les espèces et variétés en un genre commun et naturel, le genre *Aërobacter*.

Aërobacter. Des bactéries de fermentation anaérobies temporaires, adaptées aux solutions sucrées, et faisant fermenter le glucose, le lévulose, et communément aussi le saccharose, le maltose, le lactose, le galactose le la mannite en produisant de l'acide lactique ordinaire lévogyre et presque toujours aussi des gaz. Au point de vue des quantités de gaz formées aux dépens des diverses espèces de sucres, les différentes espèces se comportent différemment. Le gaz est un mélange d'anhydride carbonique et d'hydrogène, auquel vient s'ajouter une faible quantité d'hydrogène

---

[1]) T. Escherich, Die Darmbakterien des Säuglings, Stuttgart, 1886, pp. 57 et 63.

sulfuré, quand outre du sucre la nourriture renferme encore de l'albumine, du soufre ou des combinaisons peu oxygénées du soufre. Un trait caractéristique, c'est l'éclat nacré des cultures sur gélatine à l'extrait de viande ou au moût, éclat provenant de la présence de soufre libre. Les sulfates ne sont nullement réduits; mais toutes les espèces réduisent aisément les nitrates à l'état de nitrites, jamais à l'état d'ammoniaque. Les nitrates arrêtent complètement la fermentation même en faible quantité, sans cependant nuire au développement [1]). Le bouillon de viande et la gélatine au bouillon deviennent immédiatement alcalins, mais en présence de sucre seulement quand l'acide lactique formé est neutralisé par l'alcali. Les extraits végétaux où s'établit la fermentation de l'*Aërobacter* changent également leur réaction acide en alcaline. Toutes les espèces peuvent être rapidement desséchées sans être tuées. Il ne fut pas observé de sporulation; tout au moins la pasteurisation à 65° C. tue-t-elle toutes les espèces. Souvent on observe de la motilité, qui toutefois peut faire défaut. Chez l'*A. aërogenes* les cils sont distribués sur la surface entière (péritriche), chez l'*A. liquefaciens* il n'y a qu'un seul cil polaire (monotriche). Certaines espèces produisent beaucoup de trypsine; de la diastase n'est jamais sécrétée. L'invertine et la glucase semblent faire complètement défaut, de manière que le sucre de canne et le maltose sont directement fermentés (par voie cataboliste) [2]). Il s'accumule dans le corps bactérien du glycogène, quand il y a du sucre assimilable en présence; les bactéries se colorent donc en brun-violet foncé par l'iode. Les colonies récentes sur le moût gélatiné de l'*A. coli* var. *infusionum* se colorent fréquemment en bleu foncé par la teneur en granulose; mais cette réaction se modifie dans les transports successifs et passe à la réaction brune ordinaire du glycogène. Par ses rapports avec l'oxygène et la réaction du glycogène, l'*Aërobacter* rappelle vivement les vraies levûres alcooliques. Les meilleures sources d'azote sont la peptone et l'asparagine. Sur l'asparagine seule, sans source de carbone, il y a développement limité. La fermentation microbienne de l'indigo est due surtout à l'*Aërobacter*, malgré que dans des fermentations pareilles

---

[1]) C'est là-dessus que repose l'emloi de salpêtre dans l'industrie fromagère, pour empêcher la formation de gaz par l'*Aërobacter* (en hollandais „rijzers"). Il suffit déjà de 0,05 % du poids de lait employé.

[2]) C'est-à-dire par action de contact du protoplasme vivant. Voir le tome précédent du présent recueil, pp. 338.

il y ait encore beaucoup d'autres espèces bactériennes en jeu mais qui n'ont qu'une moindre importance. Cette fermentation repose sur la décomposition de l'indican (le glucoside de l'indigo $C_{14}\,H_{17}\,NO_6 + 3\,H_2O$), avec formation d'indoxyle ($C_8\,H_7\,NO$) et de glucose; en présence de l'air, l'indoxyle se transforme en bleu d'indigo ($C_{16}\,H_{10}\,N_2\,O_2$), avec une grande intensité surtout en solution alcaline. Le glucose de l'indican, indépendamment de la présence de l'air, fermente avec production d'hydrogène et d'anhydride carbonique. Pour mettre cette fermentation en train, il est pratique de faire une décoction du *Polygonum tinctorium* ou de l'*Indigofera leptostachya*, plantes qui croissent assez bien dans nos jardins et renferment beaucoup d'indican; on infecte avec du sol ou de l'eau de canal [1]). Seule la forme isolée des matières fécales, l'*A. coli* var. *commune* n'agit que lentement ou n'agit pas du tout sur l'indican, et peut ainsi être distinguée des autres espèces et des variétés affines. La décomposition de l'indican est un phénomène de catabolisme, c'est-à-dire qu'il n'est pas mis en train par un enzyme particulier, de manière que les bactéries mortes sont inactives.

L'optimum de température pour la croissance de l'*Aërobacter* est situé vers 28° C. A 37° C. la croissance est fortement diminuée ou même complètement arrêtée.

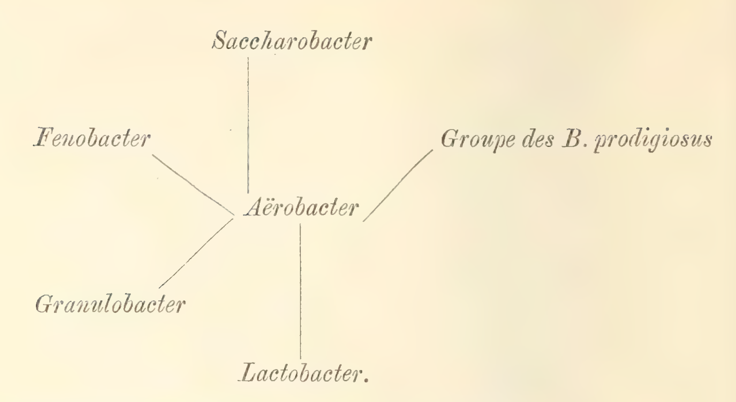
Pour le diagnostic des espèces, la culture sur moût gélatiné avec ou sans indican est spécialement à recommander. Pour déterminer la manière très diverse dont les espèces et variétés se conduisent envers les sucres, il est bon de dissoudre environ 8 % de ceux-ci dans de l'eau de levûre et d'examiner ce qui se passe dans les „tubes de fermentation".

Les genres alliés sont, parmi les aérobies, d'une part les bactéries du foin (*Fenobacter*) et les bactéries du sucre (*Saccharobacter*, auxquelles appartiennent les diverses formes de *Bacillus megatherium* et *B. hortulensis*), d'autre part le groupe des *B. prodigiosus* (dont la délimitation générique me paraît encore incertaine); parmi les anaérobies les ferments butyriques (*Granulobacter*). Moins étroitement alliés sont les ferments lactiques proprement dits, qui appartiennent tous [2]) au genre naturel *Lactobacter*. Ces parentés peuvent être exprimées schématiquement comme suit:

---

[1]) On trouve les détails sur la fermentation indigotique dans mon „Indigofermentatie" *Versl. der Kon. Akad. v. Wetensch*, Amsterdam 31 Maart 1900, p. 573.

[2]) Les bâtonnets comme les diplococques et les micrococques.



Les espèces les mieux étudiées sont les suivantes:

1) *Aërobacter aërogenes* (= *Bacillus lactis aërogenes* ESCHERICH). Bâtonnets de longueur très diverse, parfois extrêmement courts et en forme de micrococques; rarement mobiles et dans ce cas péritriches. Cette espèce forme sur moût gélatiné de grandes colonies blanches ou jaunes, molles (non visqueuses) qui ne liquéfient la gélatine qu'au moment de mourir ou ne le font jamais. De nombreuses variétés, que l'on peut obtenir p. ex. par l'expérience d'accumulation suivante. Du seigle moulu, mélangé d'eau distillée, de manière à donner une bouillie épaisse, est abandonné à 28° C. dans un gobelet de verre [1]). Au bout de 12 heures il s'y fait une fermentation extrêmement abondante d'*aërogenes*, qui, transportée sur moût gélatiné, fournit soit à l'état pur soit en mélange avec diverses variétés de l'*A. coli*, les variétés principales de l'*A. aërogenes*. Si l'on prolonge la fermentation, il s'y développe des ferments lactiques (*Lactobacter*), qui supplantent les formes de l'*aërogenes*. Les infusions végétales, ensemencées de terre, peuvent fournir également par transport répété une accumulation de cette forme, même une culture pure. Cette forme se rencontre aussi très généralement dans le lait, surtout dans le lait un peu acide, mais pas trop vieux; aussi dans le sol, dans l'eau et dans la vase des canaux. Elle fait fermenter aussi bien le saccharose que le lactose, le maltose et la mannite avec grande intensité.

2) *Aërobacter viscosum*. Ressemble à l'espèce précédente, mais forme des colonies extrêmement variées sur le moût gélatiné et les substratums au saccharose; appartient par suite aux bactéries mucigènes les plus

---

[1]) A 37° C. on obtient par la même expérience une fermentation butyrique exempte d'*Aërobacter* mais de même allure, et suivie aussi des *Lactobacter*.

typiques. Fermentation active dans le moût et les autres solutions sucrées, tant celles de saccharose que de maltose et de lactose. Consiste en diplococques ou courts bâtonnets avec accumulation de glycogène aux pôles, non au centre; par suite il n'y a qu'un faible brunissement par l'iode. Est immobile. Fut isolé des fermentations d'*Aërobacter* ci-dessus mentionnées, quand on faisait usage de seigle, provenant du Danube ou de la Mer noire; jamais aux dépens de seigle des pays du Nord ou des Pays-Bas.

3) *Aërobacter coli.* Cette espèce comprend un grand nombre de variétés, isolées en partie des excréments, surtout de mammifères, en partie aussi des eaux ménagères et des canaux des villes. La variété la mieux connue est l'*A. coli* var. *commune* ESCHERICH. La forme provenant des excréments humains est assez bien caractérisée par son très faible pouvoir de décomposer l'indican, et la production d'une matière colorante jaune dans les cultures sur pomme de terre. Sur le moût ou le bouillon gélatinés prennent naissance les colonies plates bien connues, découpées sur les bords, transparentes comme du verre. Produit de l'hydrogène, de l'anhydride carbonique et de l'hydrogène sulfuré dans les solutions de moût. C'est le sujet des travaux si étendus et embrouillés sur le *coli*-bacille. Certaines variétés ne produisent pas de gaz dans le moût et se laissent alors facilement confondre avec l'organisme du *typhus*, dont ils différent toutefois essentiellement [1]).

A. coli var. *infusionum* [2]). Se développe sur le moût et le bouillon gélatinés de la même manière que l'*A. coli* var. *commune*, avec lequel on confond souvent la présente variété. Elle est toutefois plus robuste et bien plus riche en glycogène, ce qui fait que les colonies sur moût gélatiné se colorent en violet-brun foncé par l'iode, même bleu pur dans beaucoup de cas, comme il a déjà été dit à propos du diagnostic du genre. Se rencontre surtout très généralement dans les eaux de déchet des fabriques de sucre de canne et dans les infusions végétales, dans l'eau de rouissage du lin, dans les eaux ménagères, dans le lait en compagnie de l'*A. aërogenes*, dans les fermentations spontanées de la farine. Cette variété de l'*A. coli* est avec l'*A. aërogenes* la bactérie

---

[1]) Le *Bacillus typhoïdes* appartient à mon avis à un tout autre genre, auquel il faut rapporter aussi le *Bacterium zopfii* KURTH.

[2]) Bien que je croie cette forme suffisamment caractérisée, pour lui donner le rang d'espèce, la bibliographie me conduit à la subordonner provisoirement comme variété au *coli*.

la plus importante de la fermentation de l'indigo, et peut donc être aisément accumulée dans les décoctions d'*Indigofera leptostachya* et *Polygonum tinctorium*, qui sont ensemencées au moyen d'un peu de terre, et transportées à plusieurs reprises. C'est en quelque sorte la forme originale du groupe *Aërobacter*, ce qui résulte de ce que des cultures vieillies d'autres espèces (telles que celles d'*A. aërogenes* et *A. viscosum*) produisent parfois par atavisme des colonies, qui ne se laissent pas distinguer de l'*A. infusionum*.

4) *Aërobacter liquefaciens*. Cette espèce liquéfie avec une grande intensité la gélatine au moût ou au bouillon, et appartient aux agents de fermentation les plus énergiques à l'égard du moût. Ce sont de courts bâtonnets doués d'une grande motilité, munis d'un cil polaire, difficile à colorer. Ils se rencontrent assez rarement dans la vase des canaux, généralement dans certains marécages. Voici comment je les ai obtenus. Des rhizomes secs, achetés dans une pharmacie, d'*Althaea officinalis*, furent coupés en morceaux, recouverts d'eau, et abandonnés à eux-mêmes pendant une couple de jours à 28° C., dans une éprouvette de verre. Il prend naissance un mucilage épais, entrant en fermentation violente, laquelle fournit à côté de plusieurs variétés d'*A. aërogenes*, surtout l'*A. liquefaciens*, quand on ensemence sur du moût gélatiné. J'ai trouvé parfois la même forme dans les fermentations d'indigo ci-dessus décrites après infection avec du terreau de jardin. Le pouvoir fermentatif est comme chez l'*A. aërogenes*.

Ce qui a encore une grande importance pour la distinction des espèces et variétés les unes des autres, c'est le degré de fermentation et de croissance en présence des principaux sucres. Le tableau suivant donne la valeur relative de ces deux fonctions, dans de l'eau de levûre additionnée de 8 % des sucres correspondants, à 28° C.

La valeur relative de la croissance a été déterminée „colorimétriquement", c'est-à-dire d'après le trouble apparent des cultures. La valeur de fermentation est fournie par le nombre de centimètres cubes de gaz (mélange d'anhydride carbonique et d'hydrogène) qui ont pris naissance en 36 heures environ aux dépens de 25 $cm.^3$ du liquide nutritif ci-dessus.

Le résultat le plus intéressant qui se dégage de ce tableau au point de vue physiologique, c'est le fait que le développement et la fermentation ne s'élèvent ni ne s'abaissent nullement toujours ensemble, ce qui est surtout remarquable chez l'*A. viscosum* pour le saccharose, le

maltose et le lactose. Le lévulose donne également lieu à des observations importantes.

	Lévul.		Glucose		Sacchar.		Maltose		Lactose		Galact.	
	Ferment.	Développ.	Ferment.	Développ.	Ferment.	Développ.	Ferment.	Développ.	Ferment.	Développ.	Ferment.	Développ.
1. *A. aèrogenes*	5	9	10	9	4	10	10	5	5	5	2	7
2. *A. viscosum*	5	8	10	8	9	9	10	5	1	5	4	8
3*a*. *A. coli* var. *commune* [1])	2	4	2	3	2	2	1	4	1	4	2	4
3*b*. *A. coli* var. *infusionum* [2])	3	6	10	8	7	8	2	2	1	3	5	5
4. *A. liquefaciens*	2	7	8	8	5	8	1	3	1	2	2	6

4. *Aux dépens de quels corps l'Aërobacter produit-il de l'hydrogène sulfuré? Origine de l'odeur de putréfaction.*

L'expérience „au blanc de plomb", telle qu'elle a été décrite antérieurement, s'applique exclusivement à la production de sulfure aux dépens d'albuminoïdes. Ceci se reconnaît à ce que les plaques au blanc de plomb privées d'albuminoïdes, même quand elles renferment des sulfates, fournissent, ensemencées avec l'*A. coli* ou d'autres espèces, des cultures complètement incolores. De même, c'est la décomposition des albuminoïdes qui doit expliquer le brunissement bien connu du papier à l'acétate de plomb, suspendu dans le col de ballons renfermant du bouillon ou du moût de bière, et ensemencés d'*Aërobacter*. Il est curieux que les sulfures formés à cette occasion ne répandent pas d'odeur désagréable. Cela résulte de l'observation suivante. Quand on ensemence au moyen d'eau de canal du bouillon de viande, et qu'on cultive en présence d'une quantité limité d'air, mais non en son absence complète, il se forme des cultures d'odeur extrêmement nauséabonde, qui brunissent fortement un papier de plomb suspendu au-dessus. Cette odeur ne change en aucune manière quand on ajoute du blanc de plomb

[1]) Isolé d'excréments humains.

[2]) Isolé du lait.

au liquide de culture, malgré que le sel de plomb se colore en brun foncé, et absorbe si complètement tous les sulfures que le papier de plomb, suspendu dans le col du ballon, demeure complètement incolore. Il résulte de ceci que ce ne sont pas les sulfures qui produisent l'odeur de putréfaction nauséabonde, et que dans tous les cas les émanations des canaux ne peuvent provenir d'hydrogène sulfuré.

Il est d'autre part certain que ces corps nauséabonds, tout comme les sulfures eux-mêmes, se forment aux dépens des matières protéiques; car les solutions qui renferment de l'asparagine, du glucose, du soufre et du phosphate de potassium, et qui après l'ensemencement au moyen d'*Aërobacter coli* mettent en liberté une grande quantité d'hydrogène sulfuré, dégagent une odeur plus agréable que désagréable. Quoique je soupçonne que les corps odorants sont des produits de décomposition phosphorée des matières albuminoïdes, je n'ai pu cependant me convaincre de l'exactitude de cette opinion. Je n'ai toutefois jusqu'ici fait que des expériences préliminaires au moyen de papier d'argent. L'*Aërobacter* n'a aucune part à leur production; ces corps sont surtout sécrétés par des vibrions et des spirilles, en partie aussi par des anaérobies.

Une excellente solution nutritive pour toutes les espèces d'*Aërobacter*, complètement exempte de matières protéiques, se prépare comme suit. A 100 cm.^{3} d'eau distillée ou d'eau de canalisation on ajoute 0,5 gr. d'asparagine, 3—10 gr. de glucose, 0,01 gr. de KH_2PO_4 et 0,01 gr. de $MgSO_4$. On remplit de cette solution des ballons jusqu'au col, et l'on ensemence au moyen d'une espèce quelconque d'*Aërobacter*. Il se développe alors vers 30° C., en 12—18 heures, une vive fermentation, dans laquelle prennent naissance de l'hydrogène et de l'anhydride carbonique; en même temps il y a développement énergique. Ajoutant du blanc de plomb, ce sel demeure incolore de même qu'un papier de plomb suspendu au-dessus, ce qui montre que le sulfate n'est pas réduit.

Mélangée d'agar exempt d'albuminoïdes, cette solution peut être employée à la préparation de plaques au plomb sans albumine. Pour enlever l'albumine de l'agar du commerce, il faut l'extraire longtemps avec de l'eau, renfermant un peu de nourriture bactérienne, p. ex. des traces de glucose, de phosphate et d'asparagine, tandis que le tout reste exposé à une infection spontanée. Les bactéries protéolytiques qui s'y fixent en masse décomposent complètement l'albumine de l'agar, et les produits de décomposition peuvent être finalement enlevés par lavage à

l'eau distillée. Une pareille préparation, contrairement à l'agar du commerce, ne donne plus lieu du tout à la formation de sulfure [1]).

Les milieux de culture liquides et solides préparés de cette manière ne dégagent pas d'acide sulfhydrique, ni sous l'action de l'*Aërobacter*, ni sous celle des autres bactéries ordinaires parce que ce ne sont pas elles qui peuvent réduire les sulfates. Cet état de choses ne change pas, quand on tâche, par l'addition d'autres matières nutritives exemptes d'albuminoïdes, d'améliorer la solution, ou bien d'y créer des conditions vitales plus défavorables en diminuant ou supprimant certaines des substances mentionnées.

Les mélanges nutritifs préparés comme ci-dessus sont donc propres à déterminer la nature du corps aux dépens desquels l'*Aërobacter* et d'autres bactéries communes sont capables de dégager de l'acide sulfhydrique. J'ai fait dans ce sens de nombreuses expériences; les corps suivants, outre les albuminoïdes, ont été reconnus spécialement propres à la formation de sulfures par l'*Aërobacter*.

Il faut citer ici en premier lieu le soufre. J'ai fait usage du soufre précipité des pharmacies, de la fleur de soufre ordinaire et de soufre très finiment divisé, obtenu par oxydation d'hydrogène sulfuré au moyen de peroxyde d'hydrogène. J'ai ajouté ces substances, ou bien à la solution d'asparagine et glucose, ou aux plaques à l'asparagine, glucose, agar, et blanc de plomb, mais privées d'albuminoïdes. Les substratums bouillis furent ensemencés de diverses espèces d'*Aërobacter* et de variétés des mêmes espèces, provenant de ma collection. Je suspendis au-dessus des solutions, dans le col des ballons, du papier de plomb. Au bout de 12 heures la réaction était déjà très nette; le papier de plomb au-dessus des solutions nutritives s'était noirci. Les stries d'inoculation sur les plaques d'agar au blanc de plomb s'étaient brunies. C'est surtout la forme isolée des matières fécales, c'est-à-dire *A. coli* var. *commune*, qui agit d'une manière très intense. L'*A. coli* var. *infusionum* suivit un peu plus tard, et l'*A. aërogenes* ne se colora que très peu dans les plaques au plomb, probablement parce que cet organisme ne peut dissoudre qu'une petite quantité de soufre; dans le liquide au contraire il était très actif. En résumé, le soufre a été reconnu comme une des meilleures sources d'hydrogène sulfuré de nature bactériogène. L'expé-

---

[1]) Réciproquement il n'y a pas de procédé plus élégant pour démontrer dans l'agar du commerce la présence d'albuminoïdes, que l'expérience au blanc de plomb.

rience est entièrement analogue à la formation d'acide sulfhydrique aux dépens de soufre, telle qu'elle a été mentionnée ci-dessus, quand on introduit du soufre dans une solution de sucre en fermentation alcoolique. Sur quel phénomène chimique cette transformation repose-t-elle? C'est ce qui n'est pas encore clair. Il faut admettre qu'un peu de soufre se dissout dans le liquide en fermentation, et pénètre à l'état dissous dans la cellule de levûre ou le corps bactérien. Il n'est assurément pas permis de supposer que la transformation du soufre a lieu en dehors des cellules. L'hydrogène libre, qui se rencontre dans les cultures d'*Aërobacter*, ne peut jouer un rôle dans le processus; cela est précisément exclu par l'expérience avec la levûre alcoolique en culture pure, puisque l'hydrogène libre y faire complètement défaut.

Outre le soufre, il y a encore une autre série de corps qui, dans les cultures au glucose et à l'asparagine, donnent, ensemencées d'*Aërobacter*, de l'hydrogène sulfuré avec une grande facilité, ce qui se démontre aussi au moyen d'un papier à l'acétate de plomb suspendu au-dessus. Ces corps sont les combinaisons peu oxygénées du soufre, parmi lesquelles j'ai examiné l'hydrosulfite de Schützenberger ($SO_2 Na$), le sulfite l'hyposulfite, le tétrathionate et le pentathionate, tous à l'état de sels de sodium. Comme ces sels ne nuisent que fort peu à la croissance de l'*Aërobacter*, on peut leur présenter des quantités qui s'élevent p. ex. à 0,1—0,5 % de la solution, ce qui suffit amplement à rendre visible la transformation en acide sulfhydrique en 12 heures ou moins. On dispose les expériences comme dans le cas du soufre. Le sel est introduit dans la solution bouillante d'asparagine et de glucose, rapidement refroidie dans le cas du sulfite de sodium, qui s'oxyde facilement à l'air à l'état de sulfate, et ensemencée d'*Aërobacter*. On suspend un papier de plomb au tampon d'ouate dans le col du ballon, et on met à l'étuve à 30°. Pour les sulfites qui s'oxydent si facilement à l'air, il faut empêcher l'accès trop libre de l'oxygène, ce qu'on peut réaliser dans les ballons ordinaires en les remplissant jusqu'au col. C'était surtout la transformation facile et rapide du sulfite de sodium en hydrogène sulfuré qui m'intéressait, attendu que ce corps, en solution légèrement acide, est certainement vénéneux. On doit donc se demander si le phénomène entier de la production d'acide sulfhydrique par l'*Aërobacter* et les autres bactéries n'a pas pour but de faire disparaître des solutions ces sels du soufre, qui leur sont à plus d'un point de vue nuisible.

Tout comme on l'a vu quand on se sert de soufre pur, les espèces du

genre *Aërobacter* concordent complètement avec la levûre alcoolique dans leur relations avec les combinaisons peu oxygénées du soufre, car j'ai déjà démontré antérieurement que ces corps, surtout les sulfites et les thiosulfates, sont transformés en acide sulfhydrique avec une grande facilité aussi dans les fermentations alcooliques des sucres [1]).

Le sulfure formé par l'*Aërobacter* est retenu en partie à la surface ou dans l'intérieur des corps des bactéries. Cela résulte des faits suivants, qui ne manquent pas d'intérêt. Quand dans une capsule de porcelaine on met un peu d'iodate de potassium (KIO_3), que l'on additionne d'un peu d'empois d'amidon et que l'on acidule légèrement, puis qu'on y introduit au moyen d'une spatule de platine un peu de matériaux d'ensemencement provenant de cultures d'*Aërobacter* (de préférence les *A. coli* et *A. aërogenes* cultivés sur bouillon ou moût gélatinés), l'iodate est réduit par le sulfure renfermé dans le corps bactérien, avec dépôt d'iode et bleuissement de l'amidon. Il ne s'agit pas ici simplement de dégagement d'hydrogène sulfuré aux dépens des albuminoïdes protoplasmiques des corps bactériens. Je déduis ceci de ce que la levûre de bière et le blanc d'oeuf coagulé réduisent l'iodate avec une intensité beaucoup moindre; mais plus encore de l'expérience antérieurement décrite, qui semble montrer que l'*A. coli* et l'*A. aërogenes* peuvent être cultivés en solutions privées de soufre, et pourraient donc être constitués de protoplasme exempt de soufre. Ce qui concorde avec ceci, c'est que des cultures vigoureuses de l'*A. coli*, cultivées sur les milieux à l'agar décrits ci-dessus, privés d'albuminoïdes, ne colorent pas en bleu une solution d'iodate à l'amidon. D'ailleurs l'iodate est décomposé aussi bien par le sulfure d'ammonium et l'hydrogène sulfuré que par toutes les autres combinaisons peu oxygénées du soufre ci-dessus décrites,

---

[1]) Ainsi se trouve aussi suffisamment réfutée la „nouvelle théorie" de la formation d'acide sulfhydrique aux dépens de sulfates, de M. le professeur SALTET (*Handel. van het* 7e *Natuur- en Geneesk. Congres te Haarlem*, p. 378. Haarlem, 1899) et de M. C. STOKVIS (Bijdrage tot de verklaring van de zwavelwaterstofvorming in het Amsterdamsche grachtwater. Amsterdam, 1899). Ces messieurs admettent que le *coli* réduit les sulfates à l'état de sulfites ou d'autres combinaisons peu oxygénées du soufre, ce qui n'est pas exact; et pensent que d'autres espèces bactériennes réduisent ces combinaisons du soufre à l'état d'hydrogène sulfuré, ce qui précisément pourrait être fait par le *coli*. Afin de contribuer pour leur part à la confusion qui existe actuellement dans la nomenclature bactériologique, les auteurs nomment le *coli* „*Bacillus desulfuricans*".

mais le plus difficilement par les sulfites, dont il constitue cependant le réactif classique. Des corps bien plus énergiquement réducteurs sont au contraire le sulfure d'ammonium, le thiosulfate, le tétra- et le pentathionate.

Je considère néanmoins comme hors de doute que ce ne sont pas ces trois derniers corps, mais seulement les sulfures qui prennent part à la réduction de l'iodate ici en question. La réduction directe de l'iodate à l'état d'iodure de potassium, qui en présence de l'iodate non encore décomposé, après addition d'acide, peut mettre en liberté de l'iode et colorer l'amidon en bleu, est ici exclue. Je n'ai pu démontrer ce processus chez les bactéries; je l'ai observés seulement chez quelques levûres, mais à un degré faible et irrégulier.

Conclusions.

Le genre *Aërobacter* dont la création est ici proposée, est composé des bactéries communes des fermentations des sucres, avec production d'hydrogène, d'anhydre carbonique et d'acide lactique lévogyre. L'espèce et la variété la plus connue est l'*Aërobacter coli* var. *commune* du corps humain.

C'est bactéries sont les principaux agents de la formation d'hydrogène sulfuré aux dépens des corps albuminoïdes, du soufre, des sulfites et des thiosulfates, ce qui a été étudié au moyen des plaques au „blanc de plomb" et par des expériences avec des cultures liquides.

Ils ne produisent pas d'hydrogène sulfuré aux dépens des sulfates, qu'ils ne peuvent pas réduire, l'agent de cette réduction étant le *Spirillum desulfuricans*.

Les corps nauséabonds qui se développent dans les eaux ne sont pas des sulfures.

23 janvier 1900.

LES ACCUMULATIONS FERRUGINEUSES DANS ET SOUS LES TOURBIÈRES. GISEMENT, COMPOSITION, FORMATION

PAR

J. M. VAN BEMMELEN

avec la collaboration de C. Hoitsema et E. A. Klobbie.

Sommaire: I. Introduction, p. 19. — II. Composition des formations. A. Carbonate ferreux amorphe et cristallin, p. 22. B. Limonite sans spath ferreux, p. 28. C. Vivianite, p. 30. D. Composition générale des accumulations ferriques dans les tourbières, p. 41. E. Eau de source de l'Ederveen, p. 45. — III. Réactions chimiques en jeu dans la formation, p. 47. — IV. Accumulations de fer dans les tourbières marécageuses sous la tourbière haute de la Drenthe. A. Position de la tourbière, p. 54; B. Structure, p. 57. C. Couche de derri, p. 58. D. Position, distribution et composition des poches de spath ferreux, p. 62. E. Explication de la formation des poches, p. 65. — V. Accumulations de fer dans les tourbières de marais du Mecklenbourg d'après Gaertner, p. 70. — VI. Accumulations de fer *sous* les tourbières ou les prairies tourbeuses dans le diluvium des Pays-Bas, p. 76. A. Minerai des marais avec spath ferreux cristallin, p. 78. B. Minerai des marais sans spath ferreux, p. 86. — VII. Résumé, p. 88. — Appendice, p. 90.

I. Introduction.

En 1895 j'ai publié un travail sur un carbonate ferreux amorphe, trouvé dans un marais tourbeux en compagnie de vivianite [1]). J'avais,

[1]) *Verhandel. d. Kon. Akad. van Wetensch.*, 1e sectie, T. 3, p. 3. — *Arch. Néerl.*, 1e série, T. 30, p. 25.

en 1891, observé et étudié la présence et le gisement de ce carbonate lors d'une excursion dans les tourbières hautes de la province de Drenthe; spécialement dans la partie de cette grande surface marécageuse que l'on désigne sous le nom d',,Emmer Compascuum'' [1]), et que M. le professeur MOLENGRAAFF m'avait indiquée. A ma connaissance, ce minéral pouvait avoir été antérieurement observé, mais non encore décrit en détail [2]).

Il s'agissait ici d'un cas d'accumulation de fer (carbonate et phosphate), qui s'était produite dans une tourbière dans des conditions déterminées. J'ai déjà fait remarquer, dans un travail précédent [3]), combien il importe de poursuivre les phénomènes d'accumulation dans la nature jusque dans leurs moindres particularités. Aussi me semblait-il désirable de continuer ces recherches et de les étendre aussi aux accumulations *au-dessous* d'une couche marécageuse, où M. G. REINDERS a découvert depuis un carbonate ferreux cristallin. Je suis bien persuadé que l'explication des phénomènes est encore très incomplète; mais il importe d'autant plus de rassembler de nouveaux matériaux de recherches.

M. HOITSEMA a bien voulu, sur ma prière, visiter de nouveau et à diverses reprises l'Emmer Compascuum: il a rassemblé un grand nombre d'observations et d'opinions nouvelles, propres à éclaircir la formation des concrétions; il a également analysé quelques nouveaux échantillons. M. KLOBBIE a examiné au microscope tous les échantillons existants, les a analysés en partie, et procédé ensuite à toutes les expériences à faire au microscope. Renvoyant à mon travail précédent, je rapporterai ci-dessous ce que m'a appris l'étude ultérieure de ce sujet. J'ai fait usage à cet effet:

1°. Du travail de M. A. GAERTNER, paru en 1897, sur une for-

---

[1]) Voir la carte, p. 53.

[2]) Ceci est confirmé par M. GAERTNER, qui écrit en 1897: ,,Für das Vorhandensein des Karbonats von Eisenoxydul in Torfmooren habe auch ich nur sehr unbestimmte Andeutungen bei WIEGMANN, SENFFT, u. s. w. finden können.'' STAPFF, qui écrivait en 1876: ,,Ueber die Entstehung der Seeerze'', ne l'a pas connu davantage. Seul RAMANN, comme je l'ai remarqué ultérieurement, mentionne la présence de ce minerai dans les tourbières de l'Allemagne de Nord.

[3]) Voir le tome précédent des *Arch. Néerl.*, pp. 237 ssv.

mation analogue dans les tourbières basses du Mecklenbourg [1];

2°. Du travail de M. G. REINDERS, paru en 1896, sur la composition et le mode de formation du fer de marais sous une couche de tourbe à Ederveen [2]. M. G. REINDERS m'a envoyé des échantillons nouvellement extraits de ce minerai pour l'étude ultérieure.

On peut admettre que l'oxyde de fer qui se rencontre dans les terrains diluviaux sous forme de limonite, provient des roches d'où sont issues par décomposition physique et chimique les couches argileuses, sableuses et caillouteuses des diluviums néerlandais et nord-allemand. Cette limonite (*ijzeroer* néerl. *Eisenocker*, all.) a été soumise à de multiples déplacements, accumulations et dispersions, et cela continue encore toujours.

Les éléments de la limonite subissent une dispersion quand, sous l'influence de la formation de l'humus, elle est réduite à l'état de bicarbonate ferreux et de ce qu'on appelle humate ferreux; puis dissoute dans les eaux du sol et emportée. Ils s'accumulent: 1° où les eaux se rassemblent, et la combinaison ferreuse est oxydée, soit par l'oxygène de l'air, soit d'autre manière, et devient insoluble; 2° où par suite de diverses actions physiques et chimiques, du carbonate, du phosphate et du silicate ferreux se déposent des eaux d'infiltration.

Les conditions dans lesquelles s'opèrent ces dépôts de fer, ainsi que leur composition, sont très différentes. On ne les a toutefois pas suffisamment distinguées jusqu'ici, de sorte que, ainsi que M. REINDERS l'a déjà démontré [3], il règne encore fort peu de clarté sur ce domaine.

Je signale ici les cas suivants:

Quand les eaux du sol se déversent dans un lac, il s'y forme les concrétions dites „Seeerz". Aux endroits où dans les ruisseaux ferrugineux ou dans les plaines inondées par des ruisseaux se déposent de

---

[1]) A. GAERTNER. Inaug. Diss.: Ueber Vivianit und Eisenspat in mecklenburgischen Mooren. Güstrow, 1897.

[2]) G. REINDERS. Het voorkomen van gekristalliseerd ferrokarbonaat in moerasijzererts en eene bijdrage tot de kennis en het ontstaan van dit erts in den Nederlandschen bodem. *Verhand. d. Kon. Akad. v. Wetensch.*, 2e sektie) [V], 1896, Dl. 5, pp. 1—40.

[3]) Les communications et les opinions des divers auteurs sur ces formations (BISCHOFF, STAPFF, WALLERIUS, HAUSMANN, DAUBRÉE, SJÖGREN, etc.) sont passablement embrouillées et déconcertantes, quand on voudrait les mettre d'accord. Voir la revue critique de M. REINDERS, donnée dans son travail, pp. 15—32.

l'argile, du limon ou du sable, se dépose aussi dans la vase une grande quantité d'oxyde ferrique. Cet oxyde peut, sous l'influence de l'humification des restes végétaux, être transporté dans une couche plus profonde. Je ne considérerai plus ces cas particuliers, et me bornerai à ceux où les dépôts de fer ont eu lieu *dans* une tourbière et au-*dessous*.

Avant que ces formations soient considérées dans leur ensemble (position, gisement, mode de formation, etc.), je commencerai par communiquer la composition des diverses concrétions ferrugineuses (spath ferreux, vivianite, limonite) et des eaux du sol, puis je donnerai un aperçu général de nos connaissances sur les réactions chimiques, en jeu dans ces formations.

II. Composition des formations de spath ferreux, oxyde de fer, et vivianite dans les couches tourbeuses et au-dessous.

A. *Carbonate ferreux.*

a). *Carbonate ferreux amorphe.* Dans la tourbière herbeuse (all. Rasenmoor) sous la tourbière haute, dans l'Emmer Compascuum [1]), se rencontrent des concrétions d'une matière de couleur blanche, nommée par les ouvriers des tourbières „*witte klien*" (= matière tourbeuse blanche). Le fer y est complètement contenu sous forme de carbonate ferreux. Dès que cette matière est mise en contact avec l'air, elle prend en très peu de temps une teinte rouge vif. Le carbonate ferreux amorphe colloïde se transforme en oxyde ferrique également amorphe et colloïde. D'après mes recherches antérieures [2]), il se compose de:

86—90 %	$FeCO_3$
3—6 %	$CaCO_3$
7—8 %	de fibres végétales;

---

[1]) Dans ce qui suit je désignerai pour abréger l'Emmer Compascuum par E. C.

[2]) Voir les analyses de la substance fraîche (*Arch. Néerl.* T. 30, p. 28).

avec une faible quantité d'acide phosphorique (0,2 %), d'acide sulfurique, de magnésie et d'alcalis ($<$ 1,0 %).

Les nouvelles recherches ont appris qu'après l'oxydation deux teintes apparaissent, une teinte brun jaunâtre et une autre brun rougeâtre, et que cette substance renferme encore un peu d'anhydride carbonique, combiné à du FeO. Or, M. Reinders a trouvé et j'ai pu confirmer que le carbonate ferreux cristallin ne s'oxyde pas à l'air: ce qui démontre que dans ces concrétions il doit y avoir outre du spath ferreux amorphe un peu de carbonate ferreux cristallin. Les analyses donnèrent pour la composition de la substance primitive, non encore oxydée:

Tableau I.

	(Hoitsema) A. Brun jaunâtre après l'oxydation.	(Hoitsema) B. Brun rougeâtre après l'oxydation.
$FeCO_3$ cristallin.......	$5{,}9^5$	3,7
$FeCO_3$ amorphe.......	$84{,}3^5$	90,5
$CaCO_3$...............	1,3	$1{,}6^5$
fibres végétales........	8,6	$4{,}1^5$
	100,0°	100,0°

Ce tableau ne donne pas la quantité d'eau dans le substance avant et après l'oxydation attendu que cela n'a pas d'importance [1]).

Les analyses précédentes ne permettent pas encore d'en déduire une explication de la différence de couleur. Le carbonate brun rouge est toutefois un peu plus riche en oxyde ferrique que le carbonate brun

[1]) Dans sa position originale la „witte klien" dans les concrétions est très humide. Même quand ce carbonate ferreux est séché à l'abri de l'air, sa teneur en eau, comme il est amorphe, est indéterminée, et dépend de la température et du degré d'humidité de la phase gazeuse. Après l'oxydation, il en est de même de l'oxyde ferrique amorphe; la teneur en eau trouvée correspond à 4—3 mol. H_2O sur 1 mol. Fe_2O_3, c'est-à-dire une quantité semblable à celle que retient l'hydrogel précipité d'une solution ferrique au moyen d'ammoniaque, quand cet hydrogel a été séché à l'air.

jaunâtre La substance devenant rouge brun après oxydation se rencontre en plus grande quantité que la substance prenant une teinte brun jaunâtre. Cependant de nombreuses concrétions offraient les deux teintes, et toujours la teinte brun jaunâtre dans la portion supérieure. La ligne de séparation était horizontale dans le sens du plus grand développement des concrétions (voir plus bas p. 62). Il est curieux que les petites taches et les veinules entre les formations cristallines de vivianite et spath ferreux montraient toujours la teinte brun jaunâtre [1]).

b). *Carbonate ferreux cristallin* (*spath ferreux*). Cette substance a été rencontrée d'abord en faible quantité en présence du carbonate ferreux

---

[1]) Il s'en faut de beaucoup que les causes des diverses teintes de combinaisons chimiques, qui *semblent* d'ailleurs identiques, ainsi que celles de HgO (Ostwald, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 18, p. 159), HgI_2, etc. soient élucidées. Ces causes sont de nature différentes. Elles dépendent autant de différences dans la structure particulaire (p. ex. la densité) que des constituants accidentels. C'est ainsi que l'oxyde ferrique colloïde change de teinte, suivant que sa densité augmente soit par l'action du temps, par le séjour sous l'eau, les hautes températures, etc. et perd son pouvoir s'absorption pour l'eau (voir mon travail dans le *Zeitschr. f. anorg. Chem.* Bd. 20, p. 204). Quand il a été fortement et longuement calciné, et est devenu complètement insoluble dans les acides. l'oxyde a pris une teinte presque noire, et n'absorbe absolument plus d'eau.

Quand il n'a pas été précipité d'une solution ferrique par l'ammoniaque, mais préparé suivant la méthode de Philipps (ou bien celle de Muck, Tommasi), il a une teinte jaune. J'ai démontré que cette modification retient plus fortement l'eau absorbée, entre la température ordinaire et environ 200°, que le colloïde brun-rougeâtre.

Quand l'oxyde ferrique est combiné à d'autres substances soit par voie d'absorption soit par voie chimique, la couleur change.

M. Spring a montré récemment, que les diverses teintes des grès et schistes doivent être attribuées:

La teinte rouge, à de l'oxyde ferrique non combiné.

La teinte jaune, à de l'oxyde ferrique mélangé ou combiné à SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO.

La teinte verte à un silicate ferrique et ferreux.

Quand on précipite l'oxyde ferrique en même temps que Al_2O_3, MgO, ZnO d'une solution aqueuse, il prend une teinte jaunâtre. Ces gels retiennent plus énergiquement l'eau que le gel du Fe_2O_3 seul, ainsi que l'ont montré les expériences de M. Spring (caléfaction avec des solutions d'un chlorure alcalin à 180°).

M. Spring ne dit rien de la modification jaune du colloïde.

amorphe, mais aussi séparément en certains points de la couche de derri de la tourbière de l'Emmer Compascuum sous forme de petites veines et taches. Le carbonate cristallin n'a presque jamais été rencontré sans être mélangé de vivianite, et est également accompagné d'un peu de carbonate ferreux amorphe, qui devient brun jaunâtre après oxydation. Il est de teinte blanc sale, mais il faut tenir compte de ce qu'il renferme $^1/_4$ de restes fibreux végétaux.

Le carbonate ferreux cristallin se reconnaît: 1°. à ce qu'il ne s'oxyde pas à l'air, mais se conserve des années durant; 2°. à ce qu'il ne fait pas effervescence avec les acides faibles dilués, mais seulement après caléfaction, ou avec les acides concentrés [1]).

Au microscope, le carbonate ne se reconnaît qu'à ce qu'il donne des phénomènes de polarisation. Les cristaux sont trop petits, pour qu'on puisse distinguer la forme cristalline et les faces. Entre nicols croisés, on voit une quantité de petits points brillants, qui s'éteignent quand on tourne les nicols [2]).

L'analyse donna (sur la matière anhydre):

(Hoitsema)

61,8	carbonate ferreux cristallin,
12,3	„ „ amorphe,
0,6	$CaCO_3$,
24,7	fibres végétales,
0,6	matière insoluble.
100,0.	

La substance se compose donc en majeure partie de spath ferreux

[1]) Ceci ce rapporte naturellement à la substance sèche, où donc la petite quantité de carbonate amorphe s'est transformée déjà par oxydation en oxyde ferrique.

[2]) On voit au microscope des portions blanches, jaunâtres et verdâtres. Les portions blanches sont des fibres végétales. Les portions inorganiques et organiques sont difficiles à séparer. M. Klobbie à réussi, au moyen d'alcool, à chasser une certaine quantité des petits points brillants à la lumière polarisée (spath ferreux), vers les bords de la goutte sur le porte-objet. Beaucoup de ces particules se trouvaient donc rassemblées, et ceci démontrait que le phénomène ne pouvait être attribué à la faible teneur (0,5—1 %) en $CaCO_3$.

cristallin, formé entre des fibres végétales, sans que cependant le carbonate amorphe fasse défaut.

C'est dans les formations de fer de marais d'Ederveen [1]) que le spath ferreux cristallin a été d'abord découvert et décrit par M. Reinders. La substance s'est formée dans le sable diluvial sous un sol d'humus recouvert d'herbes. On ne l'y trouve donc pas mélangée de fibres végétales, mais de grains de sable.

Les analyses suivantes éclaircissent la composition du fer des marais:

Tableau II.

	III	I	II[2]	IV[2]
Analyse de	Reinders	Klobbie	Jäger	Kettner
$FeCO_3$ cristallin	$20,7^{7}$	$37,7^{0}$	30,6	$6,1^{2}$
Fe_2O_3 amorphe	$10,5^{8}$	$2,4^{9}$	8,0	$36,4^{9}$
$MnCO_3$ cristallin	$4,0^{4}$	$0,6^{7}$	—	$2,9^{1}$
$CaCO_3$ „	$2,2^{7}$	$4,4^{6}$	4,0	$4,1^{0}$
$MgCO_3$ „	$0,1^{7}$	$0,1^{0}$	—	$0,2^{1}$
$Fe_3(PO_4)_2$ „	$4,3^{0}$	—	2,9	$5,4^{7}$
$Fe_2(PO_4)_2$ „	—	$1,7^{5}$	—	$1,7^{6}$
$CaSO_4$ „	$0,0^{7}$	—	—	—
Al_2O_3 „	$0,9^{3}$	$0,2^{1}$	—	0,6
KCl „	$0,0^{3}$	trace	—	trace
$NaCl$ „	$0,2^{3}$	„	—	„
SiO_2 „ (sol.)	49,3	$0,8^{2}$	49,1	6,3
Sable		$50,0^{2}$		19,3
Matière organique	$1,5^{7}$	0,3	1,8	1,2
Eau chassée à 100°	$3,6^{8}$	$0,9^{5}$	3,3	12,1
Eau chas. au rouge	$2,0^{6}$	$1,1^{2}$		4,0
	100	100^{6}		100^{5}

L'analyse I se rapporte à une portion très riche en sable, qui renfermait le plus de carbonate et le moins d'oxyde de fer. Cette portion est

[1]) Dans ce qui suit je désignerai, pour abréger, Ederveen par E. V.

[2]) Les analyses II et IV ont été faites, sous ma direction par MM. les candidats en chimie F. M. Jäger et C. H. Kettner.

plus dure et de teinte plus claire que les autres portions. L'analyse IV se rapporte à la portion la plus foncée et la plus molle du fer des marais, qui est plus pauvre en sable et en carbonate ferreux, mais plus riche en oxyde. L'analyse III décèle des propriétés intermédiaires (anal. de M. REINDERS [1]), ainsi que l'analyse II, tant pour la dureté et la teinte que pour la composition. Les parties les plus riches en sable renferment le plus de carbonate ferreux cristallin; celles qui sont pauvres en sable renferment plus de carbonate amorphe, transformé en oxyde. Il s'y ajoute du carbonate de manganèse, de calcium, et une trace de carbonate de magnésium, ainsi que du phosphate de fer. Certaines portions des concrétions se composent presque exclusivement de spath ferreux mélangé d'un peu de vivianite. Je décrirai ci-dessous en détail la structure de ces formations.

Le carbonate ferreux cristallin a également ici une structure microcristalline, de manière que seuls les petits points brillants à la lumière polarisée peuvent être reconnus (voir ci-dessus p. 25) [2]. Il a les mêmes propriétés chimiques que le carbonate ferreux de la couche de derri de l'Emmer Compascuum.

Il est encore douteux si le phosphate ferreux est partiellement présent sous forme d'oxyde [3]. L'oxyde ferrique présent dans le minéral sec n'a pas été porté en compte, dans les analyses précédentes, comme $FeCO_3$ amorphe; mais cependant il en a probablement été ainsi, aussi longtemps que la couche était imbibée d'eau et isolée de l'air. Quand les fragments (analysés) furent extraits du sol, en été, le niveau des eaux était bas, et inférieur à celui de la couche du minerai du marais. Il est curieux que IV renfermait 6 % de SiO_2 soluble [4]), et seulement 1,6 d'Al_2O_3 soluble. On doit donc admettre que cet acide silicique est combiné par absorption, dans le complexe amorphe,

---

[1]) Cette analyse se rapporte à un échantillon moyen; car M. REINDERS remarque qu'il l'a constitué aux dépens des portions plus claires et plus foncées qui se rencontrent dans la partie plus dure du minéral.

[2]) M. KLOBBIE n'a pu réussir à observer les fragments cristallins jaunâtres, biréfringents, dont M. REINDERS fait mention (p. 11 de son travail).

[3]) J'ai mentionné, dans les analyses I et II, une certaine quantité de phosphate ferrique, d'après les calculs d'équivalence; cependant les dosages d'oxyde ferreux ne sont pas suffisamment exacts, pour mettre ce point hors de doute.

[4]) Voir l'appendice pour la manière de doser l'acide silicique soluble.

à l'oxyde ferrique. La teneur en eau dans les quatre analyses: 2,0[7], 3,3, 5,7[4], 16,1, concorde approximativement avec la teneur en oxyde ferrique amorphe et en vivianite [1]), quand on admet pour l'oxyde ferrique 3 ½ mol. environ d'eau d'absorption.

B. *Limonite sans spath ferreux.*

Le minerai des marais d'E.V. renferme dans ses diverses parties plus ou moins de spath ferreux cristallin en présence d'oxyde ferrique; mais il arrive bien plus fréquemment que l'on rencontre dans le diluvium des Pays-Bas, sous les prairies tourbeuses, une limonite (ijzeroer, Eisenocker), renfermant seulement de l'oxyde ferrique. Quelques analyses isolées, bien que peu exactes, en ont été faites antérieurement [2]).

---

[1]) Cela résulte du calcul suivant, dans lequel j'ai fait entrer en compte pour la vivianite 8 mol. d'eau d'hydratation, et pour l'oxyde ferrique amorphe, 3 ou 4 mol. d'eau d'absorption:

	Mol. H_2O			H_2O %		
	Trouvé	Calculé pour 3 H_2O	Calculé pour 4 H_2O	Trouvé	Calculé pour 3 H_2O	Calculé pour 4 H_2O
I	11[5]	8[6]	10[2]	2	1,5[6]	1,8[4]
II	18[3]	21[4]	26[4]	3,3	3,8	4,7
III	32	29[4]	36	5,7	5,3	6,5
IV	89	84	107	16,1	15,2	19,3

On remarquera que le dosage de l'eau ne peut être considéré que comme approché (voir l'appendice), et que la teneur en eau de l'oxyde ferrique amorphe séché à l'air oscille entre ± 4[5] et ± 2 mol., suivant que l'humidité atmosphérique descend, ou que l'oxyde perd par le temps et le séjour sous l'eau de son pouvoir d'absorption. (Voir p. ex. l'isotherme de l'oxyde ferrique colloïde à 15°. *Zeitschr. anorg. Chem.* Bd. 20, p. 201—203).

[2]) Ces analyses ont été rassemblées en 1860 par G. J. Mulder dans sa „Scheikunde der bouwbare aarde" (traduction allemande: „Die Chemie der Ackerkrume") T. 2, p. 263. Une limonite provenant d'un champ à Loo (commune

Tableau III.

	Limonite (ijzeroer)	
	I de Tubbergen	II. de la prairie de Stroe
Analyse de	v. Bemmelen	Reinders
Argile	0	$9,4^{5}$
Sable	$24,7^{5}$	$20,2^{0}$
Mat. org.	± 1	3,1
Fe_2O_3	$51,3^{1}$	$39,0^{3}$
FeO	0,0	0,0
CaO	$0,4^{5}$	$0,4^{5}$
MgO	$0,0^{5}$	$0,0^{8}$
MnO	$0,2^{0}$	n. d.
Alcalis	$0,1^{5}$	K_2O $0,0^{9}$ Na_2O $0,0^{5}$
P_2O_5	$2,6^{8}$	$0,1^{6}$
SiO_2 soluble	$2,9^{7}$	n. d.
Al_2O_3	$0,9^{4}$	$9,8^{0}$
Eau chassée à 110°	8,1	$10,2^{9}$
Eau chassée au rouge	$7,6^{2}$	7,1
	$100,2^{2}$	99,8

n. d. = non dosé.

---

d'Apeldoorn), et une autre de Barneveld (province de Gueldre), analysées par l'assistant de Mulder, donnèrent:

Eau	5,1	13,3
Fe_2O_3	31,2	49
P_2O_5	0,9	0,25
MnO	0,2	4
CaO	0,6	0,01
Alcalis	1	trace
Ac. silic. soluble	5,3	26 (Ac. silic. soluble + Sable)
Sable	52	
Mat. organ.	5	8

Les autres analyses encore plus anciennes d'„ijzeroer" de différentes localités Vorden, Hees, Apeldoorn, Ommen, Ockenbroek, ont moins de valeur. Elles montrent simplement que la teneur en oxyde ferrique s'élève à 60—80 %.

M. Reinders me procura, pour en faire l'analyse, un échantillon fraîchement mis au jour de cette limonite, provenant de Tubbergen (province d'Overijssel). Il a lui-même en 1896 analysé un échantillon de la prairie nommée Stroe à Apeldoorn (province de Gueldre) [1]) (voir le tableau III).

L'oxyde ferrique était déposé dans le cas I entre des grains de sable fin, dans le cas II dans du sable limoneux.

L'eau doit, dans l'échantillon I, être presque complètement absorbée par de l'oxyde ferrique, car le rapport moléculaire est

$$1\ Fe_2O_3 : 2{,}9\ H_2O$$

et après dessiccation à l'air à 100°

$$1\ Fe_2O_3 : 1{,}3\ H_2O.$$

J'ai trouvé ce dernier rapport aussi chez l'oxyde ferrique amorphe précipité [2]). Au contraire le rapport 1 : 2,7 mol. est peu élevé, et correspond à un oxyde ferrique précipité colloïde, qui a déjà perdu en grande partie son pouvoir d'absorption pour l'eau [3]).

Il en est probablement de même de II; car, malgré que le rapport soit 1 Fe_2O_3 : H_2O, une partie de cette eau revient à la quantité d'environ 20 % d'argile. Cette argile se laisse décomposer pour une notable partie par l'acide chlorhydrique, car ce dernier dissout environ 10 % d'alumine.

C. *Vivianite.*

L'E. C. présente en deux endroits des accumulations de vivianite bleuissant à l'air, parmi des fibres végétales; ces accumulations se ren-

---

[1]) G. Reinders. De samenstelling en het ontstaan der zoogenaamde oerbanken in de Nederlandsche heidegronden (*Verh. d. Kon. Akad. v. Wetensch.* Amsterdam, 1889, p. 41.

[2]) *Zeitschr. prakt. Chem.*, Bd. 46, 1892, p. 500 et *Arch. Néerl.*, T. 29, p. 416. Après avoir chauffé à 100° à l'air pendant une heure.

[3]) Voir la note, p. 28. De l'oxyde ferrique précipité, colloïde, qui fraîchement préparé, renfermait 5 mol. H_2O, ne renfermait plus, après avoir subi la dessiccation à l'air, et un long séjour subséquent sous l'eau, que 1,5 mol. environ (v. Bemmelen, *Zeitschr. anorg. Chem.*, Bd. 20, 1899, pp. 201—203).

contrent aux extrémités des nids (voir plus bas p. 64). La „witte klien" est également parsemée de taches et de veinules blanc grisâtre, bleues, brun jaunâtre, qui consistent essentiellement en vivianite. J'ai observé en outre des veines blanches, qui en se desséchant deviennent brunes ou jaunes, et renferment du phosphate ferrique.

Dans l'E. C. le minerai des marais offre des endroits où la vivianite se rencontre, comme une poudre bleue sans forme cristalline accusée, ou bien sous forme de cristaux, ou enfin en petites masses ayant la forme d'une excroissance ou d'une branche ramifiée [1]).

Nous pouvons distinguer:

a) la substance, blanche primitivement dans la tourbière, devenant bientôt bleu clair à l'air (dans l'E. C. et l'E. V.);

b) la substance qui ne bleuit pas, mais prend à l'état sec une teinte jaune grisâtre à brun grisâtre (dans l'E. C.);

c^1) les accumulations cristallines à reflet bleu (dans l'E. V.);

c^2) les cristaux, déposés dans de petites excavations, qui ne montrent pas de reflet bleu, mais un reflet métallique (dans l'E. V.).

d) les petites masses verruqueuses ou rameuses des petites excavations (dans l'E. V.).

a) *Vivianite blanche, devenant bleue à l'air*, dans l'E. C. et l'E. V. Cette substance n'est pas réellement amorphe [2]). Vue au microscope, elle se présente partiellement sous forme d'une poudre extrêmement ténue, en partie aussi comme des fragments agglomérés, sans fibres (ils se dissolvent en effet complètement dans les acides dilués). Une petite quantité de débris organiques s'y trouve mélangée. La poudre fine présente dans l'eau le mouvement brownien; elle est bleue à la lumière incidente; les fragments sont bleu foncé (ou noirs). A la lumière transmise, la poudre a une teinte blanc sale. A la lumière parallèlement polarisée, la teinte bleue des plus grosses particules est plus intense, et la substance montre donc le phénomène du dichroïsme. Suivant qu'on les examine à un plus fort grossissement, un plus grand nombre de

---

[1]) Voir la description détaillée du paragraphe VI, p. 76.

[2]) GAERTNER aussi décrit encore la vivianite des tourbières mecklembourgeoises comme une „variété terreuse" (p. 56 de son mémoire), et croit ne l'avoir rencontrée à l'état cristallin que dans les géodes de spath ferrique.

particules montrent ce dichroïsme [1]). Entre nicols croisés, on remarque beaucoup de points brillants, qui s'éteignent quand on fait tourner la table du microscope.

On est donc en droit de considérer la poudre bleue, même la plus fine, comme cristalline, malgré que dans l'E. C. ce n'est que par exception que l'on peut reconnaître une face cristalline ou une arête; dans l'E. C. cela était plus souvent le cas, et certaines parties laissaient reconnaître des agrégats; le dichroïsme et l'extinction droite étaient très nettes.

b). *Substance non bleuissante.* Cette substance ne polarise pas la lumière et est donc amorphe. D'après l'analyse chimique du tableau IV II (p. 39) elle est principalement formée de phosphate ferrique mélangé de fibres végétales. Les quelques portions de substance bleue qui y sont entremêlées montrent au contraire les phénomènes de polarisation décrits ci-dessus. J'ai donc constaté ici l'existence d'un phosphate ferrique amorphe.

c. *Cristaux.* Les agglomérations cristallines citées ci-dessus, à reflet bleu (c^1) dans l'E. V., se composent de vivianite et sont donc semblables à la substance *a*. Seulement les cristaux offrent de plus grandes dimensions.

Quand on observe les cristaux à la lumière polarisée du côté de l'orthopinacoïde, de manière à voir la structure lamellaire, ils présentent une teinte plus ou moins bleue et l'extinction droite. La couleur bleue se remarque non seulement aux côtés, où les lamelles sont juxtaposées, mais encore çà et là dans les lamelles, sous forme de stries confluentes. Observés au contraire par la clinopinacoïde (on sait que les cristaux se clivent suivant $\infty P \infty$), les cristaux sont incolores et présentent l'extinction oblique. Ils présentent donc le dichroïsme, tel qu'il est connu dans la vivianite.

---

[1]) Chez les particules les plus ténues le dichroïsme ne s'observe pas, même quand on suspend les mouvements browniens par une trace d'alcool ou d'acide chlorhydrique. Elles sont trop petites.

Les cristaux c^2, qui se rencontrent soit isolément soit sous forme de petites agrégats en éventail (fig. 1) dans les cavités du minerai des ma-

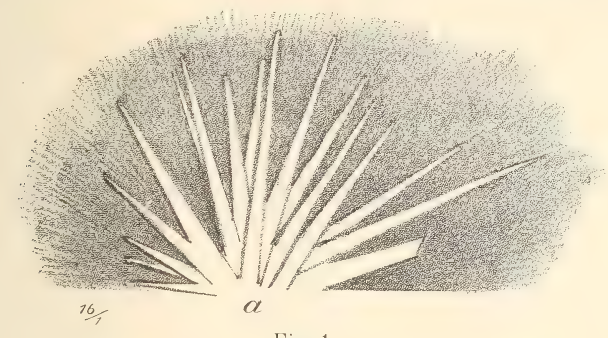


Fig. 1.

rais d'E. V., doivent à la réflexion par les faces cristallines un certain éclat métallique. Ils sont transparents comme le verre, non dichroïques en apparence, présentent l'extinction oblique (28—30°) et ne donnent qu'à un fort grossissement une bonne figure des axes. Ils ne diffèrent cependant pas des cristaux c^1, ainsi que le pensait M. REINDERS [1]). S'ils paraissent incolores et absolument dépourvus de dichroïsme, cela tient simplement à ce qu'à l'observation directe ils reposent sur leur face clinopinacoïde; quand on les fait tourner autour de l'axe le plus long, ils présentent l'extinction droite. Cependant ils n'offrent que *par endroits* la couleur bleue. Il y en a qui ne montrent presque pas d'endroits bleus et qui, d'après une étude microchimique rigoureuse, ne renferment que P_2O_5 et FeO.

7/1

b

Fig. 2.

d.) Petits corps en forme de branche ou d'excroissance dans les petites cavités du minerai des marais d'E. V. Cette formation est très remarquable. La description détaillée de son mode d'apparition dans ces cavités sera donnée à la p 82. Une de ces petites branches est représentée dans la fig. 2, une excroissance dans la fig. 3. Ces corps se composent de carbonate ferreux et de phosphate ferreux cristallins, avec

[1]) Voir la p. 13 de son mémoire. Il trouva dans ces cristaux du magnésium et du potassium (ou NH_4), mais cela doit reposer sur une erreur.

une petite quantité de carbonate (et de phosphate) de calcium. Des deux corps fait saillie une aiguille de vivianite.



Fig. 3.

Voici ce qu'apprend l'examen microscopique. L'acide chlorhydrique dilué dissout lentement le carbonate en même temps qu'une trace de phosphate; puis le corps se désagrège en des fragments transparents de la forme d'une pointe de flèche (fig. 4). Ces fragments doivent avoir été groupés en cercle, les sommets tournés vers le centre (comme des secteurs) et s'être séparés après dissolution des couches interposées ou des portions de carbonate ferreux. Lavés à l'eau, de manière que le sel ferreux dissous est enlevé, ils se dissolvent *lentement* dans l'acide chlorhydrique plus concentré. Cette dissolution se fait d'une manière toute particulière. Les fragments fig. 5a, sont attaqués le plus activement en a', ce qui donne naissance aux formes b, qui se séparent en les fragments c_1 et c_2. Ces derniers se dissolvent complètement ensuite. Quand un petit corps en forme de branche s'est dissous, il reste une fibre végétale, autour de laquelle la petite branche s'était donc formée.

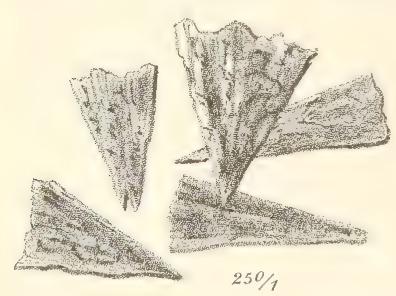


Fig. 4.

Les pointes de flèches, à ce que montre l'examen microchimique (au moyen de molybdate d'ammoniaque, de ferricyanure de potassium, de soude et d'H_2O_2), sont constituées de phosphate ferreux avec une trace de phosphate de calcium. Ce phosphate ferreux s'est montré différer quelque peu par ses propriétés des autres cristaux de vivianite. En effet: 1°. il se dissout bien plus difficilement dans les acides.

Dans un acide chlorhydrique dilué, qui dissout en quelques secondes les cristaux de vivianite, ces secteurs restent non dissous durant 15 minutes. L'acide nitrique les attaque aussi bien plus lentement.

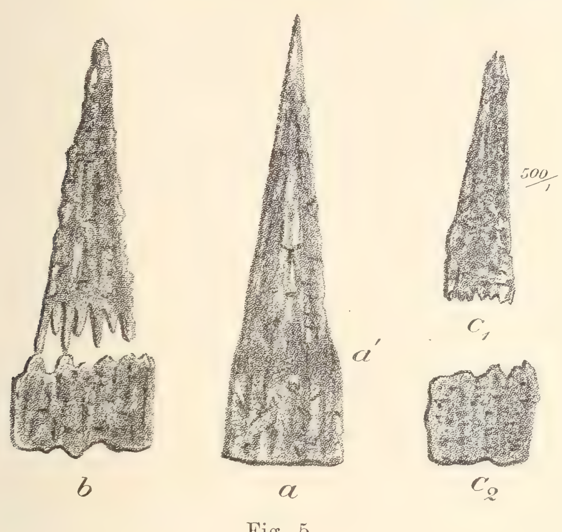


Fig. 5.

2°. Ce corps ne présente pas de dichroïsme et ne le devient pas par l'H_2O_2 *aq.* Les fragments montrent bien il est vrai, à la lumière simplement polarisée, dans une certain position la teinte la plus claire, et dans une autre la teinte la plus foncée, — indépendamment de la position du miroir. Dans le sens de vibration du polariseur, ils sont transparents; perpendiculairement à cette position ils le sont moins, et de teinte grisâtre.

La cause de ce qu'ils se comportent différemment envers les acides et H_2O_2 réside peut-être dans une petite différence de structure des cristaux, qui les rend plus difficilement attaquable par les acides, comme aussi par l'oxygène. Le phénomène demeure encore inexpliqué.

Teinte bleue des cristaux de vivianite. Les observations ci-dessus de M. Klobbie nous ont appris: 1° que la poudre cristalline extrêmement ténue est primitivement blanche, dans l'état où elle se trouve renfermée, à l'abri de l'air, dans les couches tourbeuses [1]); ultérieurement,

[1]) Gaertner a également trouvé que la vivianite est blanche dans les tourbières mecklembourgeoises, partout où l'air n'avait pas eu accès.

devenue sèche à l'air, elle prend une teinte bleue intense, et montre au microscope le phénomène du dichroïsme; 2° que les cristaux perceptibles ne montrent que *localement* un dichroïsme plus ou moins prononcé; 3° que les formations cristallines dans les corps en forme de ramuscules ou les excroissances ne montrent pas de dichroïsme. M. FISCHER mentionne également des cristaux incolores [1]). Bien que le polychroïsme revienne aux cristaux de vivianite (parce qu'ils sont monocliniques), il semble cependant trop faible pour pouvoir être observé. Aussi a-t-on toujours admis que la teinte bleue est due à une oxydation du phosphate ferreux.

Nous avons par surcroît soumis cette hypothese à une épreuve microchimique. Un cristal fortement dichroïque fut examiné au microscope polarisant dans une solution de sulfocyanate de potassium, puis il y fut ajouté une goutte d'acide; la réaction de l'oxyde ferrique apparut aussitôt. Du moment que les parties bleues furent dissoutes et qu'il fut resté un fragment de vivianite incolore, qui ne montra plus de dichroïsme, ce fragment fut lavé et traité de nouveau par le sulfocyanate de potassium et un acide; la réaction de l'oxyde ferrique fit défaut, même jusqu'à dissolution complète du fragment de vivianite. La teinte bleue et le dichroïsme sont donc sans aucun doute dûs à l'oxyde de fer.

La quantité de cet oxyde ne doit pas être très grande pour qu'elle produise une teinte bleue [2]). GAERTNER a soumis de la vivianite encore blanche fraîchement extraite de la tourbière de Teschendorf, à une décantation par l'eau distillée. Au bout de 10 jours, alors qu'elle s'était déjà nettement colorée en bleu, il n'y trouva que 1,3 mol. Fe_2O_3 sur 100 mol. FeO [3]). Cet Fe_2O_3 pouvait être considéré encore comme de

---

[1]) L'auteur les a observés dans le sable de la Delaware, et les croit exempts d'oxyde de fer. Ils deviennent verdâtres à l'air (NAUMANN-ZIRKEL, *Elemente der Mineralogie*, 1898, p. 586.)

[2]) On sait que de petites quantités de FeO, Fe_2O_3, MnO, CrO_3, CoO, C etc., suffisent à produire dans les cristaux ou les verres des teintes diverses.

[3]) Aussi GAERTNER demande-t-il encore: „Oder sollte die Blaufärbung nicht allein von dem Gehalt an Eisenoxydphosphat, sondern auch von einem gleichzeitigen Krystallwassergehalt abhängen".

clinique, mais le rapport des axes diffère [1]). On peut donc difficilement admettre que les portions oxydées soient isomorphiquement cristallisées avec les portions non oxydées. On est tenté d'admettre des cristaux mixtes (en solution solide), de telle sorte que, si l'oxydation continue, les parties formées de béraunite augmentent et acquièrent finalement la prépondérance [2]). Il est certain que la transformation qui s'opère ici, sans que la structure cristalline soit modifiée, est un exemple remarquable de ce processus. L'étude n'en a pas encore dépassé la première période, et je ne puis donc qu'y engager.

On a d'ailleurs trouvé dans l'E. C. un phosphate ferrique amorphe (p. 41). Mais il n'est pas établi si ce phosphate a pris naissance par oxydation de la vivianite ou s'il était formé dès l'origine dans la tourbière.

Composition chimique. Après les observations et études microchimiques ci-dessus, nous pouvons examiner de plus près la composition chimique.

Les cristaux ne se composent que de $(FeO)^3 P_2O_5 \cdot 8\ H_2O$, du moins quand ils sont incolores; une teneur minime en Fe_2O_3 peut leur donner déjà après oxydation une teinte bleue.

Le tableau suivant renferme l'analyse des substances pulvérulentes I et II. La substance I provenait de l'extrémité d'une poche. Primitivement blanche elle était devenue bleu foncé après oxydation à l'oxyde ferrique mélangé [3]), car trois analyses concordantes de la substance encore blanche donnèrent un excès encore plus grand en oxyde ferrique [4]).

---

[1]) NAUMANN ZIRKEL donne les nombres suivants:

vivianite 0,75 : 1 : 0,70
béraunite 2,75 : 1 : 4,01.

[2]) Ce qui permettrait d'expliquer qu'il s'établit une autre direction de clivage (voir ci-dessus).

[3]) Son analyse donna:

mgr.	moléc.	rapport
820,8 FeO	11,4	$3,1^6$
25,6 Fe_2O_3	$0,1^6$	$0,0^4$
512,5 P_2O_5	$3,6^1$	1,—

[4]) La substance avait été desséchée dans un courant d'anhydride carbonique et était restée blanche. Elle renfermait sur 100 mol. FeO 3,5 mol. Fe_2O_3.

Pour étudier de plus près l'action de l'oxygène, un cristal, de teinte bleu pâle quand on l'examinait par l'orthopinacoïde (avec de plus une bande bleu foncé), fut traité par quelques gouttes d'une solution neutre à 3 % d'H_2O_2. Après évaporation de la solution la teinte bleue s'était fortement accentuée. Néanmoins, examiné par la clinopinacoïde, le cristal restait transparent et presque incolore [1]). Cette expérience fut répétée avec le même résultat sur divers cristaux.

Quand on répète à plusieurs reprises ce traitement par H_2O_2, les cristaux deviennent de plus en plus bleus, et finalement incolores; dans la deuxième position la teinte devint brun sale, mais la transparence persista. Le sens de clivage toutefois était devenu un autre que dans la vivianite primitive. Quand le traitement par l'H_2O_2 eût été répété vingt fois dans le courant de quinze jours, les cristaux renfermaient encore toujours de l'oxyde ferreux. Ou bien l'H_2O_2 n'avait pas encore pénétré partout ou bien le phosphate résistait d'autant mieux à l'oxydation, que sa teneur en oxyde ferrique augmentait. Dans la nature se rencontrent des vivianites, transformées plus ou moins, parfois presque entièrement, en béraunite, et qui sont restées cristallines [2]).

Comment doit-on se figurer cette transformation? La béraunite a une autre forme cristalline que la vivianite; elle est il est vrai monol'air. La substance II, qui ne s'était pas colorée en bleu à l'air, provenait d'une veine; on y avait choisi autant que possible les portions blanc grisâtre, et éloigné les portions bleues et brunes. Dans l'hypothèse que le phosphate était primitivement du phosphate ferreux qui s'est oxydé à l'air, j'ai mentionné spécialement la quantité d'oxyde ferrique nécessaire pour former de la béraunite avec le phosphate ferrique [3]).

---

[1]) Ce qui se montrait surtout nettement quand on écrasait un cristal de teinte foncée. Il se désagrégeait alors en lamelles (parallèles à la clinopinacoïde), qui se renversaient et présentaient alors une teinte brun sale, tout en étant transparentes.

[2]) NAUMANN ZIRKEL dit que l'oxyde ferrique varie dans les diverses vivianites naturelles entre 1,1 et 38 [2]%.

[3]) 2 mol. de phosphate ferreux donnent 1 mol. de béraunite:

$$2\,(P_2O_5\,.\,3\,FeO) + 3\,O = (P_2O_5)^2.(Fe_2O_3)^3.$$

Tableau IV.

	1	2	3	4	5	6
	I. (Klobbie)			II. (Hoitsema)		
	%	Moléc.	Rapp. moléc.	%	Moléc.	Rapp. moléc.
Vivianite $P_2O_5 . 3FeO$	18,1^5	5,0^7	1	9,8^6	2,7^6	1
Béraunite { $P_2O_5 . Fe_2O_3$.	16,9^3	} 5.6	1,1	} 31,0^1	10,2^7	} 3,7^2
Béraunite { $\frac{1}{2} (Fe_2O_3)$..	9,4^8			8,2^2	5,1^3	
Fe_2O_3 amorphe.........	4,6^4	2,9	0,5^7	6,6^6	4,1^6	1,5^1
$CO_2 . FeO$ cristallin.....	0,0			3,9^5	3,4	1,2^3
CaO..................	0,7					
MgO, alcalis, SiO_2......	trace			± 1		
Fibres végét...........	28,3			11,6		
Eau { chassée des fibres végét. à 105°....	± 4			± 2		
Eau { chassée des sels de fer à 105°.......	± 11	} 129,^{0}	25,4	± 25,7	±143,0	±52,^{0}
Eau { chassée au rouge...	± 12					
	100,2			100,0.		

L'analyse que j'ai faite antérieurement (Ia) d'une vivianite bleue, prise à l'extrémité d'une poche, donne des résultats qui concordent avec I. La quantité des fibres végétales était plus petite [1]).

[1]) L'oxyde ferreux ne fut pas dosé séparément, mais la quantité totale du fer pesée comme Fe_2O_3. Pour la comparaison, je donnerai en regard les pourcentages respectifs de I et II.

Tableau V.

	Ia (v. B.)	I (Kl.)	II (H.)
FeO............................		10,9^5	8,4
Fe_2O_3............................	36,1^0	18,0^8	31,3
P_2O_5............................	17,5^7	15,1^6	18,5
CO_2............................	0,0	0,0	1,5
Autres parties solubles...........	±1	±1	±1
SiO_2............................	0,3		
Fibres végétales.................	14,7^5	28,3	11,6
Eau chassée à 100°...............	16,5	15	} 28,7
Eau chassée au rouge............	15,3	12	
	101,5	100^3	100
Oxygène à défalquer.............	± 1,5		
	100.		

Si l'on admet que tout le fer était présent sous forme d'oxyde ferreux la composition primitive de I était la suivante.

Tableau VI.

	Rapporté à la matière anhydre.		En chiffres ronds.
P_2O_5	20,4	51,5 de phosph. ferreux crist.	1/2
FeO	31,1		
FeO	3,4	9,0 de carbonate ferreux amorphe.	1/10
CO_2	5,6		
Chaux etc.	1,4		4/10
Fibres végét.	38,1		
	100,0		

A l'air il s'est oxydé à peu près la moitié du phosphate ferreux et tout le carbonate, ainsi qu'on le voit dans la colonne 3 du tableau IV [1]). Le degré d'hydratation (23 %) est un peu plus élevé qu'on ne le calcule, dans l'hypothèse que la vivianite passe par oxydation à l'état de béraunite (cristalline [2]). Cependant le dosage de l'eau n'est pas très

[1]) GAERTNER a démontré quelque chose d'analogue dans ses analyses de vivianite des tourbières mecklembourgeoises. Voir les résultats de ses analyses de vivianite: encore toute blanche, espèce d'un mois et de trois mois (pp. 25—28 de son travail.)

[2]) Le degré d'hydratation de la vivianite correspond à 8 H_2O; celui de la béraunite cristalline également à 8 H_2O d'après RAMMELSBERG et NAUMANN-ZIRKEL; celui du Fe_2O_3 amorphe (séché à l'air), d'après mes dosages (*Zeitschr. anorg. Chem.* Bd. 20, p. 185), à 4—5 H_2O. D'où l'on peut déduire, d'après la colonne 3 du tableau IV:

Tableau VII.

		Sur la quantité totale
Sur 1 mol. vivianite	8 mol. H_2O	40^6 mol. H_2O
„ 1,1 „ béraunite	8^8 „ „	44^6 „ „
„ 0,57 „ Fe_2O_3	2^9 „ „	14^7 „ „
Calculé......	19^7 mol. H_2O	99,9 mol. H_2O = 18 % en poids.
Trouvé......	25^4 „ „	129,0 „ „ = 23 „ „
	Différence....	29,1 mol. H_2O = 5 % en poids.

exact, et la quantité de substance amorphe probablement un peu plus grande et plus hydratée qu'il n'a été admis. Comme la poudre a été reconnue bleu clair et cristalline, il en résulte qu'environ la moitié des particules de vivianite s'est oxydée dans les cristaux en passant à l'état de béraunite, sans que la structure cristalline et le dichroïsme aient disparu.

La substance II, qui ne bleuit pas à l'air, se compose en majeure partie de phosphate ferrique *amorphe* (ou de béraunite amorphe) (voir la colonne 6), et renferme en outre un peu de vivianite cristalline, de spath ferrique cristallin, et d'oxyde ferrique, provenant du spath ferreux amorphe [1]). La composition initiale est difficile à déterminer. Doit-on admettre que du phosphate ferrique a été primitivement déposé dans la tourbière et n'a pas été réduit? Cela est problématique pour un dépôt tourbeux tel que celui de l'E. C. Ou bien doit-on admettre que l'on a affaire ici à une vivianite, transformée par oxydation complète en un phosphate ferrique amorphe, basique? Ce qui plaide contre cette hypothèse, c'est que des particules de vivianite prenant une teinte bleue ont été observées parmi ces particules qui restent blanches. Je dois abandonner la solution de ce problème à des recherches ultérieures.

D. *Composition générale des accumulations ferriques dans les tourbières.*

Des concrétions renfermant *en toute proportion* du carbonate de fer, du phosphate de fer, du carbonate de calcium (souvent avec un peu de

[1]) La teneur en eau trouvée ne diffère pas beaucoup de la teneur calculée. D'après la colonne 6 du tableau IV, on trouvera:

		Sur la quantité totale
Sur 1 mol. vivianite „ $3,7^2$ „ béraunite „ 1,5 „ ox. ferr.	8 mol. H_2O 29^8 „ „ 7^5 „ „	21^1 mol. H_2O 82^1 „ „ 20^8 „ „
Calculé...... Trouvé......	45^3 mol. H_2O ± 52 „ „	124 mol. H_2O = 22^5 % en poids ± 143 „ „ = ± 25^7 „ „
Différence....	6^7 mol. H_2O	19 mol. H_2O = ± 3^2 % en poids

carbonate de manganèse et de magnésium) se rencontrent dans les tourbières marécageuses ou tourbières de marais [1]) (Holl.: Broekveenen, All.: Bruchmoore) ainsi que l'ont montré spécialement les observations de Gaertner dans les tourbières mecklembourgeoises.

Afin de rendre ceci bien évident, il sera nécessaire de calculer le rapport entre les bases FeO et CaO (MgO, MnO) combinées à CO_2 et P_2O_5, ou inversément entre les acides combinés aux bases; *ces rapports devront être exprimés en molécules* (et non en pourcents du poids). J'ai fait le premier calcul pour les substances analysées, et rassemblé les résultats dans le tableau X (voir ci-dessous, p. 44).

Il en résulte que l'on trouve toutes les proportions [2]) comprises entre un spath ferreux, renfermant (à l'état de mélange):

sur 100 mol. des bases (FeO, CaO, MnO, MgO):

Combinées à CO_2	$\pm$ 97 mol. FeO, $\pm$ 3 mol. CaO,	combinées à P_2O_5	trace FeO

et une vivianite, renfermant également à l'état de mélange:

Combinées à CO_2	$\pm$ 15 mol. FeO, $\pm$ 3 mol. CaO,	combinées à P_2O_5	82 mol. FeO.

Le carbonate est partiellement amorphe, partiellement cristallin; cependant ceci n'est indiqué que chez les concrétions de l'E. C. et de l'E. V. Cela n'était pas possible pour les tourbières du Mecklembourg, attendu que l'état cristallin du spath ferrique était encore inconnu à Gaertner. Il est indubitable que parmi les nos. 2—17 il y en a qui

---

[1]) Ce sont les tourbières, qui se sont formées dans des terrains bas marécageux. On les distingue des tourbières basses, proprement dites, parce que ces dernières se sont formées dans l'eau.

[2]) Pour les rognons rouges de Teschendorff la composition se laisse calculer de deux manières différentes. Ces rognons se rencontraient dans le sol à l'état déjà complètement oxydé. Il reste douteux s'il faut calculer P_2O_5 soit comme sel de *Ca* soit comme sel de *Fe*. Le fer a été calculé partout comme sel ferreux, attendu qu'il s'est trouvé dans cet état, et que l'oxyde ferrique rencontré dans les analyses a pris naissance parce que l'air avait accès. J'ai fait une exception pour les nos. 13, 14, 17, attendu que, suivant Gaertner, il faut admettre que l'oxyde ferrique préexiste comme tel dans ces substances. Cela ne me paraît toutefois pas certain.

renferment beaucoup de spath ferreux cristallin, tel p. ex. que le n°. 7 de Laupin, qui en effet était gris d'acier et dur, et se composait mi-partie de spath ferreux, mi-partie de vivianite, et ne renfermait pas 2 % de *CaO*. Il était mélangé d'une faible proportion de fibres végétales.

On peut déduire du tableau que ces concrétions ne peuvent être rapportées à deux catégories séparées: vivianite et spath ferreux, ainsi que l'a fait GAERTNER [1]). On ne peut parler que de concrétions de vivianite et de spath ferreux, en donnant les rapports centésimaux moléculaires.

Toutes ces concrétions se sont formées entre des débris végétaux, quelques-unes aussi dans de l'argile et du sable ou dans du sable seul (E. V.) [2]).

---

[1]) GAERTNER nomme les nos:

2—6 et 8—11 vivianite
7—13, 14, 17 spath ferreux
12, 15, 16 rognons rouges de spath ferreux oxydé.

[2]) La méthode suivie par GAERTNER ne permet pas de calculer la quantité de fibres végétales pour cent, car il rapporte avoir préalablement purgé la matière à l'essai, par décantation au moyen d'eau chargée d'acide carbonique, de la majeure partie des fibres végétales. Il en restait toutefois encore une forte proportion, car l'auteur trouve:

Tableau IX.

Rapporté à 100 parties de substance anhydre								
Numéro d'ordre	2	3	4	5	6	7	8	9
Fibres végét.	} 21^4	36^2	46^5	8^6	3^2	4^9	16^7	7^7
Sable et argile....		13^4	6^8	6^0	0^8	0^5	28^2	42^5
Combin. ferreus...	78^6	50^4	46^7	85^4	96^0	94^6	55^1	49^8
	100	100	100	100	100	100	100	100

Rapporté à 100 parties de substance anhydre.							
Numéro d'ordre	10	11	12	13	14	15	17
Fibres végétales	33^4	35^1	1^7	1^3	5^6	1	3^3
Sable et argile...........	3^1	15^5	2^0	8^0	0^5	2	0^6
Combin. ferreus..........	63^5	49^4	96^3	90^7	93^9	97	96^1
	100	100	100	100	100	100	100

Tableau X.

Composition des concrétions ferriques, au point de vue de leur teneur en phosphate et en carbonate ferrique, dans les tourbières de l'Emmer Compascuum, du Mecklembourg et le minerai des marais d'Ederveen.

Analyse de	N°. d'ordre	Localité	Sur 100 mol. de base				
			Oxyde ferreux. combin.		Chaux etc. combinés		
			à P_2O_5	à CO_2	à CO_2	à P_2O_3	à de l'humu
v. B.	1	Emmer Compascuum	80^8	17^4	1^9		
v. B.			81^9	14^9	3^2		
Kl.			76^9	21^0	2^0		
G.	2	Teschendorff.........	80^2	8^6	11^7		
,,	3	Laupin	78^8	14^7	6^5		
,,	4	Prüzen..............	77^5	—	3^5	19^0	
,,	5	Teschendorff.........	76	11^5	12		
,,	6	Terra...............	75^3	18	6^2		
,,	7	Laupin (gris d'ac. dur).	46^9	$50^7+0^7 Fe_2O_3$	1^7		
,,	8	Teschendorff.........	47^2	44^7	8^1		
,,	9	Doberan.............	35^1	60^9	4		
,,	10	,, ...	32^9	61^3	5^8		
,,	11	Lünow..............	30^1	32^1	7^8		
,,	12	Teschendorff (rognons rouges)	16^6	66^6	5^4		
,,	13	Prüzen	13^9	$37^2+27^9 Fe_2O_3$	21^1		
,,	14	Lünow	6^7	$70^6+9^1 Fe_2O_3$	13^6		10^8 CaO / 0,6 MgO
,,	15	Teschendorff (rognons rouges)	5^7	78^3	2^1		
,,	16	do.	3^6	78^6	4^5		
,,	17	do.	3^4	$72^4+9^5 Fe_2O_3$	14^7		
v. B.	18	Emmer Compascuum..	$\pm 0^5$	96^3	3^2		
v. B.	19	do.	$+ 0^5$	92^4	7^1		
H.	20	do.	Trace	6^5 crist. / 92^1 am.	1^4		
H.	21	do.	,,	4 crist. / 94 am.	2		
H.	22	do.	,,	82^6 crist. / 16^5 am.	0^9		
K.	23	Ederveen...........	9,9	8^2 crist. / 70^5 am.	6,4 CaO / 4,6 MnO / 0,4 MgO / 11,4		
R.	24	do.	9^9	43^3 crist. / 32^0 am.	5,6 CaO / 8,7 MnO / 0,5 MgO / 14,8		
Kl.	25	do.	1^4	77^4 crist. / 6^0 am.	10,62 CaO / 1,60 MnO / 0,28 MgO / 12,50		

G. = Gaertner, v. B. = van Bemmelen, H. = Hoitsema, Kl. = Klobbie, R. = Reinders, K. = Ketner, crist. = cristallin. am. = amorphe.

E. *L'eau de source d'Ederveen.*

Il était intéressant d'apprendre à connaître la composition de cette eau de source, jaillissant sous une formation de minerai des marais, dont on peut admettre qu'elle continue encore à se former. M. REINDERS a eu l'obligeance de recueillir cette eau. A cet effet, un court tuyau fut enfoncé, sous la couche de limonite d'Ederveen, dans le sable aquifère. Les eaux se rassemblèrent dans le tube à l'état transparent, incolore, et sans mélange de sable; elle furent puisées au moyen d'un petit seau, et immédiatement transvasées dans un flacon [1]).

Tableau XI.

L'analyse donna				D'où l'on peut déduire de la manière antérieurement en usage.	
	mgr. au litre	Equiv. $H = 1$			
Ca	107^6	$5,3^8$		$NaCl$ . . .	25^2
Mg	5^6	$0,4^7$		$CaCO_3$. . .	263^8
Fe	19^6	$0,7^0$		$MgCO_3$ . .	19^7
Mn	11^4	$0,4^5$		$FeCO_3$ . .	40^6
K	0^9	$0,0^2$		$MnCO_3$ . .	25^6
Na	10	$0,4^3$		K_2CO_3 . .	1^3
Al_2O_3 . . .	3^3			$Ca(H_2PO_4)^2$	12^0
			Tot. $7,4^5$	Al_2O_3 . . .	3^3
Cl.	15^2	$0,4^3$		SiO_2 . . .	18
SO_4	0^0	$0,0^0$		mat. org. .	56
H_2PO_4 . .	10^0	$0,1^0$			465 mgr. au litre.
CO_3 calculé	207^6	$6,9^2$			
			Tot. $7,4^5$		
SiO_2 . .	18				
Mat. org.	$\pm$ 56				
	465 mgr. au litre.				

[1]) Elle ne put malheureusement pas être analysée immédiatement, ce qui rendit impossible le dosage de la teneur entière en anhydride carbonique. Ce qu'on put toutefois reconnaître avec suffisamment d'évidence, c'est que tous les carbonates étaient dissous comme carbonates acides. L'analyse exacte fut faite sous ma direction par M. J. MOLL VAN CHARANTE, candidat en chimie.

Outre les valeurs en poids (au litre) le tableau précédent donne les équivalents, parce qu'on ne sait pas comment les acides se partagent les bases entre eux, ou — d'après les idées régnantes — parce que dans les solutions diluées de sels cristalloïdes on ne peut admettre que des radicaux (ions) positifs et négatifs. J'ai donné en outre le calcul des sels d'après l'ancienne manière, pour comparer avec les anciennes analyses d'eau.

Comme les rapports en poids ne correspondent pas aux rapports moléculaires, et que l'on ne peut cependant considérer que des molécules quand on veut établir des conclusions sur la teneur en chaux, en fer, en acide phosphorique, etc. je donne dans le tableau suivant la composition de l'eau, calculée en mgr.-molécules [1].

Au litre

mgr. mol. acides		mgr. mol. bases	
(CO_3) carbonates	3,46	*Ca*	2,69
(Cl) chlorures	0,43	*Fe*	0,35
$(H_3PO_4)^2$ phosphates	$0{,}05^2$	*Mg*	$0{,}23^5$
		Mn	$0{,}22^5$
		K	0,02
		Na	0,43
	3,94		3,95

Sur 100 mol.		Sur 100 mol.	
carbonates	$87{,}8^2$	*Ca*	68,1
chlorures	10,9	*Fe*	8,9
phosphates primaires	$1{,}2^7$	*Mg*	5,9
		Mn	5,6
		Na	10,9
		K	0,6
	100,0		100,0

D'où il résulte que les molécules de chlorures (dans les limites d'exactitude de l'analyse) correspondent en nombre aux molécules d'alcalis, et

[1]) Il serait désirable à mon avis de soumettre toutes les analyses d'eaux et les analyses analogues à un calcul de cette espèce. C'est pourquoi je me suis permis ici cette large digression.

ne forment qu'$^1/_8$ des molécules de carbonates; que le nombre des molécules de $FeCO_3$ s'élève à $^1/_8$ des molécules de $CaCO_3$; que le nombre des molécules de $MgCO_3$ et $MnCO_3$ est sensiblement le même, et forme $^1/_{12}$ des molécules de $CaCO_3$; enfin que le nombre des molécules de phosphates constitue 1,2 % du nombre total des molécules.

L'acide sulfurique fait défaut, ce qui démontre qu'il doit être fixé par suite de la réduction, dans les couches profondes du sol, sous forme de pyrite ou de soufre (dans les substances humiques).

L'acide silicique a été laissé hors de compte, attendu que les sels en sont hydrolytiquement dissociés; de même l'alumine, puisqu'on peut admettre avec probabilité qu'elle est tenue en dissolution par les substances humiques colloïdes.

La composition de l'eau de source apprend qu'elle peut avoir fourni le fer, le manganèse et aussi l'acide phosphorique du minerai des marais. [1])

III. Les réactions chimiques.

Avant de passer à la description des concrétions ferriques *dans* et *sous* les tourbières, et d'émettre des hypothèses relativement à leur formation, il me paraît utile, afin d'éviter des répétitions, de donner un aperçu critique de nos connaissances relatives à la marche des réactions chimiques qu'il faut admettre ici.

Les réactions principales sont les suivantes: réduction de Fe_2O_3 à l'état de FeO, oxydation de FeO à l'état de Fe_2O_3, dépôt de $FeCO_3$, formation de vivianite aux dépens de sel ferreux et de phosphate.

Formation d'humus et réduction de Fe_2O_3 à l'état de FeO. La réduction a lieu lors de l'humification de restes organiques au contact de

[1]) M. Reinders a fait en 1896 deux dosages approximatifs de la chaux et de l'oxyde ferrique dans l'eau de source d'Ederveen et d'Herinckhave.

	mgr. au litre	
	Ca	*Fe*
Ederveen...........	58	37⁵
Herinckhave........	50	36

La quantité de *Ca* est plus petite, celle de *Fe* plus grande que je l'ai trouvé.

l'oxyde ferrique, avec formation de ce qu'on appelle ferrohumate soluble, ou de bicarbonate ferreux soluble. Quant au processus chimique de l'humification de matières végétales azotées au non, nous n'en savons à peu près rien. Les matières humiques sont des systèmes colloïdes compliqués, dont la composition est entièrement inconnue.

Le corps appelé humate ferreux n'est pas davantage une combinaison chimique, mais un complexe colloïde [1]. Les solutions colloïdes (sols) de substances humiques, surtout les solutions ammoniacales, peuvent tenir en dissolution, à l'état colloïde, FeO et Fe_2O_3. Quand il s'en dépose une combinaison de matières humiques avec FeO ou Fe_2O_3, celle-ci n'est pas non plus une combinaison chimique, mais une combinaison d'absorption à l'état de gel. La matière humique peut également amener à l'état de solution colloïde Al_2O_3, CaO et MgO, ou les absorber à l'état de gel. Des complexes pareils se rencontrent dans la limonite arénacée (Ortstein, zandoer) voir plus bas p. 76).

D'après M. BEIJERINCK, il n'y a pas de micro-organismes qui collaborent à la réduction.

On ignore si cette réduction peut s'opérer seulement en milieu alcalin, ou bien aussi en milieu acide; on ignore de même dans quelles conditions prend naissance un carbonate, ou un complexe humique d'oxyde ferreux.

b. Oxydation de combinaisons ferreuses et dépôt de Fe_2O_3. L'oxydation par l'air constitue le cas ordinaire. J'ai reconnu que seul le carbonate ferreux amorphe est oxydé, non le carbonate ferreux cristallin. Cependant il est probable que l'on peut admettre aussi une oxydation sans que l'air ait accès, et par suite aussi un dépôt à l'état solide sans action de l'atmosphère. Ces phénomènes sont dûs dans ce cas à des ferrobactéries filamenteuses, savoir le *Leptothrix ochracea* KÜTZING et le *Crenothrix Kühniana* RABENHORST [2]). Ces organismes

[1]) Aussi ne devrait-on plus faire usage des mots humate, ulmate etc., mais des désignations sols (solutions colloïdes) et gels; p. ex. ferrohydrosol humique, ferrogydrogel humique, etc. La substance humique elle-même, dans l'état actuel de nos connaissances, ne saurait être définie d'une manière précise. Les termes acide humique, ulmique, apocrénique, etc. désignent des complexes indéterminés de substances colloïdes.

[2]) Ce que mentionne aussi M. WOLLNY: Die Zersetzung der organischen Stoffe und die Humusbildungen (Heidelberg, 1897, C. Winter), pp. 57 et 237.

enlèvent la totalité du fer aux solutions de $FeCO_3$, et le sécrètent de nouveau sous forme de Fe_2O_3 dans leurs gaînes gélatineuses [1]). Il doit donc y avoir à cette occasion décomposition de l'eau. Les ferrobactéries accumulent le fer dans leur masse aux dépens des eaux du sol, et ceci en quantité très considérable en comparaison de leur propre poids. Elles peuvent vivre dans le sol jusqu'à une profondeur de 20 m. On les a trouvées dans les canalisations d'eaux d'infiltration, comme p. ex. à Prague (M. SITENSKY), à Arnhem (M. BAKHUIS ROOZEBOOM) et à Zandvoort près Harlem (M. VAN DER SLEEN) [2]).

---

[1]) L'oxyde ferreux est indispensable à la croissance du *Cladothrix*; TOLOMEI, (*Zeitschr. anorg. Chem.*, Bd. 5, p. 102); WINOGRADSKY, (*Bot. Zeit.*, 1888, p. 210); MOLISCH, *Die Pflanzen in ihren Beziehungen zum Eisen*, Jena 1892.

[2]) L'observation suivante, que M. N. VAN DER SLEEN m'a communiquée, est très importante. On avait foré sur le terrain de la canalisation d'Amsterdam, à Zandvoort dans les dunes, un puits de 12 m. de profondeur. L'eau qui s'y rassemblait renfermait 12.5 mgr. $FeCO_3$ au litre (196^4 $CaCO_3$, 184^2 $CaSO_4$, 87^8 $NaCl$, 0,48 NH_3, ± 30 de mat. organ.). On avait enfoncé dans le puits un tuyau de fer (d'0,1 m. de diamètre), pourvu d'orifices inférieurement. Dans ce tube se trouvait introduit un tuyau en zinc (4 cm. de diamètre), dans lequel pendait un petit seau également en zinc. L'eau fut pompée sans interruption, pendant quatorze jours et quatorze nuits. Dans cet intervalle, il se déposa sur les parois extérieures du tuyau en zinc et dans le seau une grande quantité de ferrobactéries (*Leptothrix ochracea*), avec une bien plus grande quantité d'oxyde de fer colloïde amorphe. La quantité dans le seau s'élevait à 80 gr.

L'analyse de la matière mucilagineuse brun rouge donna

mat. organ.	18,7
oxyde ferrique	**71,6**
$CaCO_3$	2,7
FeS	0,8
ZnO	3,5
Sable	2,4
	99,7

Le tuyau de pompe était à son extrémité supérieure complètement clos. Entre les parois du puits et le tuyau avaient été juxtaposées trois couches: de gravier, de sable grossier et de sable fin, ensemble d'un diamètre de 0,6 m. Toutes les précautions avaient été prises pour qu'il ne s'introduisît pas d'air dans le tuyau de pompe. L'eau pompée était par suite exempte d'oxygène, et l'oxyde ferrique était accompagné d'un peu de sulfure de fer, produit de réduction d'une bactérie anaérobie (d'après M. BEIJERINCK).

L'expérience fut encore répétée à deux reprises avec le même résultat; elle a de l'importance pour démontrer la formation d'oxyde ferrique aux dépens de carbonate ferreux sous l'action d'un organisme, et à l'abri de l'air.

M. SITENSKY[1]) a constaté la présence du *Leptothrix* et du *Crenothrix* dans l'ocre des tuyaux de drainage et dans beaucoup d'échantillons d'eaux drainées, notamment dans les eaux de source et d'infiltration des prairies, aussitôt que l'on observe la formation d'ocre brune. L'auteur a acquis la conviction que ce corps doit son origine à l'action physiologique de ces organismes [2]).

On a déjà antérieurement attribué un rôle analogue à d'autres organismes. STAPFF p. ex. croit que les diatomées, en excrétant de l'oxygène, sont capables de précipiter le carbonate ferreux dissous sous forme d'oxyde ferrique sur leurs carapaces, et qu'il en résulterait plus tard du silicate ferrique. Ce phénomène toutefois n'est pas démontré. Une autre action physiologique est attribuée à certaines plantes aquatiques telles que les *Chara*, qui absorbent de l'anhydride carbonique et précipitent ainsi à leur surface du carbonate ferreux insoluble. Même l'absorption de carbonate dissous ou de combinaisons humiques de fer dans leurs tissus par les plantes des tourbières, telles que les Equisetum limosum, quelques joncs et carex, peut avoir une certaine signification. Toutes ces plantes croissent de préférence dans un sol acide, renfermant des sels de fer solubles.

Mais tous ces phénomènes ont été bien trop incomplètement étudiés. Il faudra encore les poursuivre dans la nature même et en élucider les détails, avant que l'on puisse juger de la part qu'ils peuvent prendre, dans certaines conditions, à l'accumulation de Fe_2O_3 aux dépens des eaux du sol.

c. Dépôt de carbonate de fer de ses solutions. Nous ne savons que fort peu de chose des circonstances grâce auxquelles le fer peut se déposer sous forme de carbonate ferreux dans les couches du sol, aux dépens des eaux d'infiltration. Ce dépôt peut-il se faire aux endroits où l'eau, montant à la surface et supportant donc une pression plus basse, perd son anhydride carbonique (qui tient le sel en solution), et où le carbonate ne s'oxyde pas, attendu que l'oxygène de l'air ne peut avoir accès à cause de la couche tourbeuse qui la recouvre

[1]) SITENSKY, *Ueber die Torfmoore Böhmens.* Prag. 1891, p. 217.

[2]) D'après une communication écrite de M. SITENSKY, qui fut empêché par les occupations de sa charge de publier son travail.

encore? [1]) L'humification dans la tourbière doit-elle avoir atteint un certain stade, de telle sorte que les acides dits humiques, qui peuvent empêcher le dépôt du carbonate, ne prennent plus naissance? Ces deux questions ne peuvent encore recevoir de réponse. Nous ignorons de même encore complètement ce qui fait que le $FeCO_3$ est déposé en tel endroit à l'état colloïde, en tel autre à l'état cristallin.

d). Formation de vivianite. Comme il a été mentionné ci-dessus, M. KLOBBIE a constaté que la vivianite, même la vivianite en apparence terreuse de l'E. C. et E. V., a une structure cristalline.

Une formation de vivianite, dans des conditions telles qu'elles ont dû exister dans les couches tourbeuses et les couches sableuses sous les tourbières, a été réalisée expérimentalement. WIEGMANN, et à sa suite GAERTNER ont obtenu, dans l'eau tourbeuse chargée d'acide humique et phosphorique, et mélangée de limonite, la formation lente de vivianite blanche (finissant par bleuir), même quand le liquide était exposé à l'air [2]).

Le carbonate et l'oxyde ferreux sont dans la nature fréquemment accompagnés de phosphate ferreux. La manière dont ce dernier est dispersé entre les concrétions de spath ferreux, soit aux extrémités de ces dernières, soit accumulé à leur surface, sera décrit en détail ci-dessous (pp. 64 et 82). Quand des matières végétales sont transformées en rouille de fer, il s'y rencontre fréquemment de la vivianite (p. 81) [3]). GAERTNER trouva dans les tourbières mecklembourgeoises une concrétion de spath ferreux de la grosseur d'un oeuf de poule, et intérieurement tapissée de vivianite [4]). Toutes ces observations rendent fort probable, sinon

---

[1]) GAERTNER (p. 51 de son travail) appelle l'attention sur l'ammoniaque, qui prend naissance dans l'humification des matières végétales azotées, et peut fixer l'acide carbonique des eaux du sol. Cela ne suffirait pas toutefois à expliquer la masse du carbonate déposé; d'ailleurs l'humus lui-même fixe l'ammoniaque.

[2]) GAERTNER, p. 50. Même le contact prolongé du fer avec des solutions de phosphate en présence de substances organiques a fourni à BECQUEREL de la vivianite. (*Ann. Chim. Phys.*, Tome 54, p. 149).

[3]) Des fragments de tiges fistuleuses, de racines, des restes animaux etc. dans le sable et l'argile, où s'est déposé de l'oxyde de fer, montrent fréquemment des taches bleues ou même des parois entiérement bleues.

[4]) On y voyait encore l'orifice par lequel, suivant GAERTNER, s'était introduit le liquide chargé d'acide phosphorique, qui a transformé la couche inférieure du spath ferreux en vivianite.

certain, que le carbonate ferreux, amorphe ou cristallin, se transforme en vivianite, soit sous l'action du phosphate amené par les eaux d'infiltration, soit sous celle du phosphate alcalin (K, Na ou NH_4) passant en solution lors de la putréfaction de restes végétaux et animaux. Le carbonate ferreux et l'oxyde de fer colloïdes peuvent à cette occasion enlever l'acide phosphorique à ses sels (en solution), et il peut ensuite, dans certaines circonstances, en résulter de la vivianite cristalline. Dans le cas de l'oxyde ferrique cette métamorphose doit encore être précédée d'une réduction à l'état de FeO par les substances humiques. La transformation du phosphate ferreux colloïde en vivianite cristalline est un phénomène déjà connu. Elle a été obtenue par DEBRAY en chauffant le phosphate ferreux [1]) avec un grand excès de phosphate de sodium, pendant huit jours à 50—60°. M. KLOBBIE trouva que cette métamorphose a lieu déja en un jour à la température ordinaire, quand on mélange à l'abri de l'air:

1 vol. $FeSO_4$	solution de	$^3/_5$ mgr. moléc. de sel crist.
12 vol. Na_2HPO_4	” ”	$^3/_5$ ” ” ” ” ”
1 vol. ac. acét. glacial.		

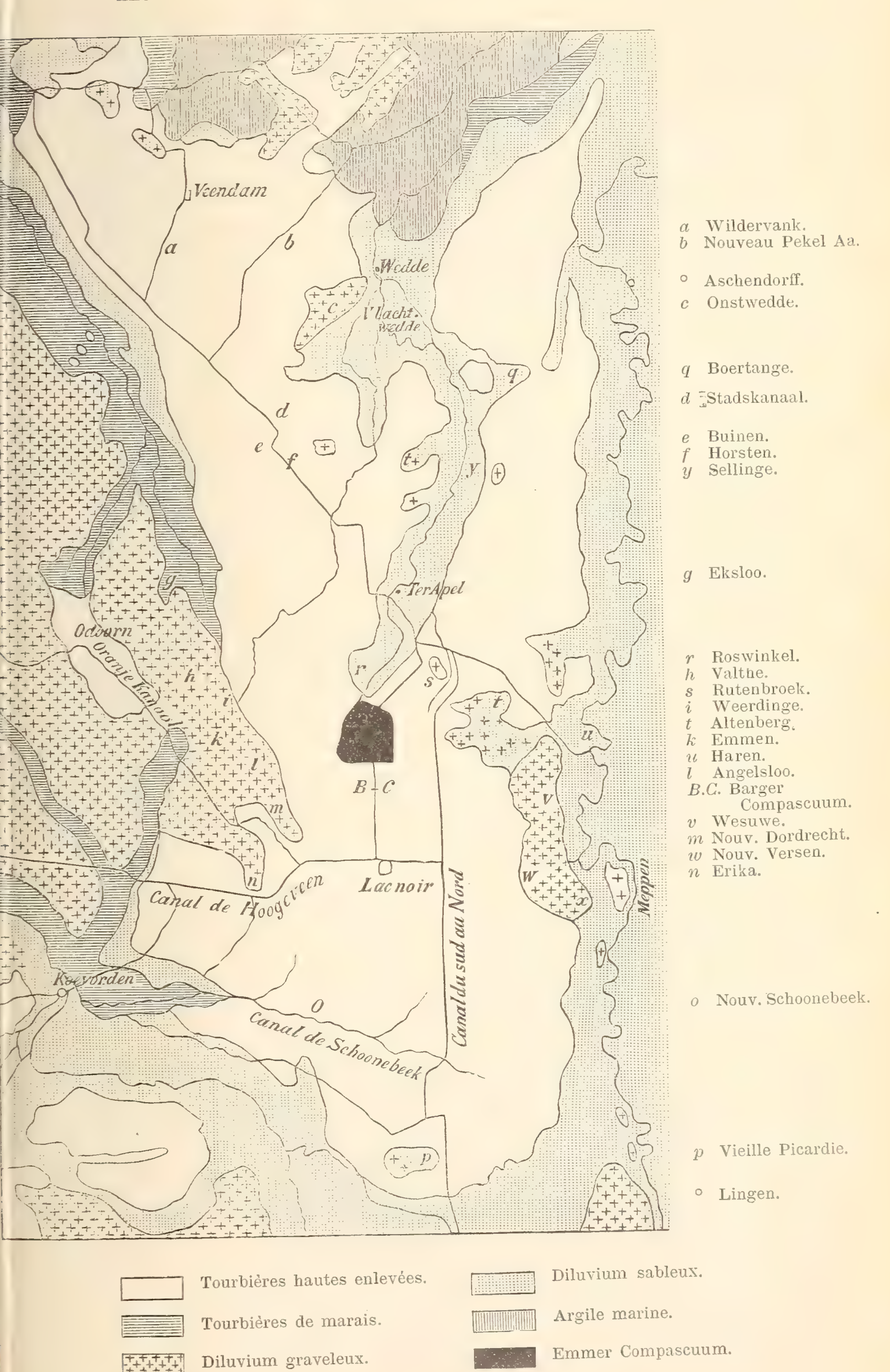
Le précipité colloïde se dissout en majeure partie dans l'acide acétique en formant un sol. Peu à peu il s'y forme des agrégats cristallins de vivianite, qui possèdent toutes les propriétés optiques des cristaux naturels, et s'oxydent rapidement à leur surface au contact de l'air. Ils s'oxydent également par H_2O_2, mais de nouveau incomplètement.

On ne peut prétendre que ce processus de formation est le seul possible. Peut être une solution, renfermant dans certains rapports FeO, CaO, MnO, P_2O_5, CO_2, peut-elle, quand se modifient la température, la concentration, la pression (concentration de la phase gazeuse), les centres d'attraction, déposer à l'état cristallin des combinaisons diverses $FeCO_3$, $Fe_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, sans qu'il y ait métamorphose.

Ce coup d'œil montre combien sont encore incomplètes nos connaissances relatives à la formation de ces combinaisons ferriques dans la nature.

---

[1]) Préparé aux dépens de sulfate ferreux et de phosphate sodique. *Compt. rend.* T. 59, p. 40.


Veendam
Wedde
Vlacht-wedde
Ter Apel
Odoorn
Oranje kanaal
Canal de Hoogeveen
Lac noir
Canal du sud au Nord
Koevorden
Canal de Schoonebeek
Meppen
a Wildervank.
b Nouveau Pekel Aa.
○ Aschendorff.
c Onstwedde.
q Boertange.
d Stadskanaal.
e Buinen.
f Horsten.
y Sellinge.
g Eksloo.
r Roswinkel.
h Valthe.
s Rutenbroek.
i Weerdinge.
t Altenberg.
k Emmen.
u Haren.
l Angelsloo.
B.C. Barger Compascuum.
v Wesuwe.
m Nouv. Dordrecht.
w Nouv. Versen.
n Erika.
o Nouv. Schoonebeek.
p Vieille Picardie.
○ Lingen.
Tourbières hautes enlevées.
Tourbières de marais.
Diluvium graveleux.
Diluvium sableux.
Argile marine.
Emmer Compascuum.

IV. Accumulations de fer dans les tourbières marécageuses sous la tourbière haute dans la province de Drenthe (Emmer Compascuum).

Avant de passer à la description de cette formation, et d'essayer d'en donner une explication, il sera nécessaire que je dise un mot de la position de la tourbière par rapport au terrain environnant, et de sa structure.

A. *Position.*

La tourbière de l'E. C. est située au centre de la grande formation de hautes tourbières qui s'étend dans les parties orientales des provinces de Drenthe et de Groningue, ainsi que dans les régions adjacentes du Hanovre. La petite carte géologique ci-contre [1]) (p. 53) embrasse cette contrée, avec les terrains diluviaux qui l'enserrent. Ces derniers terrains se composent en majeure partie de sable diluvial. En certains endroits seulement, à peu près au centre, la formation tourbeuse est limitée par le diluvium scandinave (graveleux), savoir: à l'ouest par une ramification du domaine diluvial dans la province de Drenthe — le Hondsrug —, à l'est par un diluvium (Gross-Fullen, Wesuwe, jusque près d'Altenberg), qui sépare la haute tourbière du sol sablonneux plus oriental de l'Ems. La portion septentrionale de la formation des hautes tourbières est divisée en deux parties par les formations sableuses de la région dite Westerwolde, dans la province de Groningue (au sud jusqu'à Roswinkel).

L'assise sous-jacente de la tourbière est un diluvium sableux. La pente du sous-sol de la tourbière est en général du sud vers le nord, et sans interruption; d'abord avec une inclinaison assez forte, qui s'adoucit progressivement [2]).

Vers le milieu de ce large domaine, à peu près à l'endroit où l'on

---

[1]) Cette carte est empruntée à un travail de M. J. Lorié: Les hautes tourbières au nord du Rhin. (*Arch. du musée Teyler*, 1895, 2e série. Tome VI, 4e partie).

[2]) Je donne ci-dessous comme preuve les nombres suivants. Dans la description géographique, par Salfeld, des tourbières de l'Allemagne du nord-ouest, on trouve rapportées les hauteurs du sol sablonneux le long du canal Sud-Nord. Ces hauteurs sont, de Nordhorn au canal de Haren-Rutenbroek: $22\frac{1}{4}$, 25, 20, $18\frac{3}{4}$, $17\frac{1}{2}$, $16\frac{3}{4}$, $15\frac{3}{4}$, $13\frac{3}{4}$, $12\frac{1}{3}$ m. au-dessus de l'étiage d'Amsterdam.

On peut, au moyen de la carte du „Waterstaat" néerlandais, et de quelques autres levés de terrain, déterminer les hauteurs suivantes, dans la direction du

peut tracer la limite entre la portion occidentale et la portion orientale, est située la tourbière de l'E. C. Se dirigeant à partir de cet endroit vers l'ouest, on atteint l'arête élevée qui porte le nom de Hondsrug; vers l'est on passe également dans du diluvium graveleux (Altenberg et Wesuwe). L'E. C. offre donc une position particulière, puisque les limites ci-dessus, notamment le Hondsrug, sont notablement plus surélevées que le sol sableux qui s'étend sous la tourbière ainsi délimitée. Ce terrain a plus ou moins la forme d'une large gouttière à bords redressés, et en pente douce vers le nord [1]).

Les eaux du sous-sol, qui pénètrent des couches diluviales supérieures

---

sud au nord. J'ai pris. pour la partie inférieure de la tourbière, la moyenne des niveaux sur une région est-ouest du domaine

	Mètres au dessus du niveau moyen des eaux d'Amsterdam (*M* + *A.P.*)*
Canal de Schönebeck	18,15
Latitude de Gross-Fullen	16,75
Nieuw-Dordrecht	15,80
Limite entre le Barger Compascuum et l'Emmer Compascuum	14,40
Centre de l'E. C.	13,60

Ouest	*M* + *A.P.*	Est	*M* + *A.P.*
Aux environs de Ter Apel	11	Aux environs de Ter Apel	11
Entrée du Volthermond	9,60	„ „ „ Ter Haar	10,40
„ de l'Exloërmond	8,20	„ „ „ Sellingen	7,5
„ du Buinermond	6,80	Bourtange	5,6
Route de Pekel Aa	4.80	Wedde	3,5
Bareveld	3,5		
Veendam	2,3		

[1]) Le tableau suivant rendra les choses encore plus claires.

Limite occid.	*M* + *A.P.*	Au centre	*M* + *A.P.*	Limite orient.	*M* + *A.P.*
Erica et Nieuw-Dordrecht	25,70	Moitié sud du Barger C.	15,50	Nieuw-Versen	22,—
Angelsloo	24,—	Limite entre le Barger C. et l'E.C.	14,40	Au nord de Wesuwe	22,—
Emmen-Weerdinge	23,66	Moitié nord de l'E. C.	13,—	Altenberg	> 15,—

* *A.P.* = Amsterdamsch peil (holl.) = niveau moyen d'Amsterdam.

dans l'assise arénacée, base de la grande tourbière, et s'élèvent dans cette assise, tiennent en dissolution du fer, comme on peut le reconnaître en nombre d'endroits [1]). Les dépôts d'oxyde ferrique s'observent le plus facilement dans les terrains marécageux, sous une couche mince de mousse, ou sous les prairies tourbeuses. Ainsi dans les environs de Roswinkel (*r* sur la carte), près des Horsten (*e*) etc. Il n'est pas rare de rencontrer sous cette couche beaucoup de minerai des marais, et par endroits aussi de la vivianite [2]).

De tout ceci il résulte:

Que la position de l'E. C. permet d'admettre que la couche de sable sous-jacente et la tourbe qui la recouvre (le derri avec les concrétions y renfermées) peut avoir tiré sa teneur en fer du diluvium supérieur, par l'intermédiaire des eaux qui s'y écoulent ou y montent. C'est identiquement ce qu'a constaté M. Reinders pour le minerai des marais dans le sol diluvial d'Ederveen, Gorssel, Herinckhave, Haaksbergen.

---

[1]) M. Borgman, dont la thèse inaugurale traite de la formation des tourbières hautes dans les provinces de Drenthe et du Brabant septentrional, m'a dit avoir constaté le plus nettement la teneur en fer des eaux d'infiltration lors de la construction de la grande écluse, à l'endroit où l'Oranjekanaal débouche à présent dans le canal de Hoogeveen (voir la carte). A cette époque, les canaux n'étaient pas encore réunis. Le sol était creusé à une grande profondeur pour l'établissement des fondations de l'écluse. Le fond du canal était situé à une profondeur de 14,9 m. au-dessous du niveau moyen d'Amsterdam; l'eau s'y élevait jusque 16,9 m. Le sous-sol sableux sur lequel repose la couche tourbeuse appartient ici au Hondsrug, et se compose de sable et de limon à blocs roulés (une moraine). On put pendant des jours entiers observer en cet endroit que la berge orientale de l'Oranjekanaal laissait écouler une eau teinte en rouge-violet, que les ouvriers nomment „sang de boeuf". Ce courant d'eau sortait d'une couche arénacée, au-dessus d'un pli diluvial limoneux, était large d'environ 10 m., et suivait la pente du pli. La teinte rouge provenait de carbonate ferreux s'oxydant à l'air.

L'eau des canaux de Roswinkel (*r*), Valthe (*h*) est également teintée en rouge par le fer des eaux sortant du sous-sol.

[2]) Au milieu de la grande tourbière de Barger se trouve un petit lac, le Lac noir (Zwarte meer, voyez la carte), d'où sort un ruisseau, qui coule le long de l'E. C., et se partage à l'est de Roswinkel (*r*) en quelques branches. En cet endroit, à la fin du diluvium sableux (près de Ter Apel) on ne trouve que peu de tourbe; les „Broeklanden" dans le terrain environnant sont des prairies marécageuses. Près des „Horsten" (*e* sur la carte) on extrait le minerai de fer. Dans la contrée de Westerwolde (diluvium sableux), on trouve des „Broeklanden" entre Onstwedde (*c*) et Stadskanaal (*d*), dans le „Broek" de Maarssingen. Le long des différents ruisseaux dans le Westerwolde, qui portent le nom de *A*, se voit la même formation.

B. *Structure de la tourbière.*

La tourbière de l'E. C. se compose de quatre couches (fig. 6). La couche inférieure, nommée derri, repose sur le sable. Une couche mince

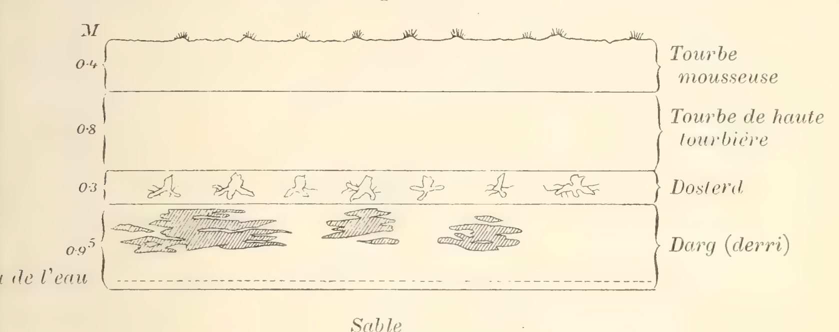


Fig 6.

d'environ 1 dm. forme la transition du sable et du derri, et est nommée „klip''. C'est uniquement dans cette couche inférieure de la tourbière, comme il a déjà été dit, que se rencontrent les concrétions de fer. Ce n'est pas une haute tourbière, mais une tourbière marécageuse ordinaire, d'une épaisseur de 0,5—1 m., parfois 1,5 m. Elle a été recouverte plus tard par une forêt, dont les racines et les bases des troncs subsistent encore en formant une couche d'environ 3 décimètres. Cette couche a reçu le nom de „stobbe'' ou „dosterd''. Au-dessus d'elle s'est formée plus tard la haute tourbière ordinaire (nommée blauwe klien) [1]) et finalement une couche de tourbe grise („mosveen'' = tourbe à sphaignes). Le tout atteint une épaisseur de 2,5 à 4 m. [2]).

Les deux profils suivants de l'E. C., avec deux profils pris au nord

---

[1]) Ce „blauwe klien'' fournit la bonne tourbe ordinaire de haute tourbière, que l'on récolte dans ces contrées.

[2]) La tourbière offrait lors de nos visites une bonne occasion d'en examiner la structure, attendu qu'on en avait commencé l'exploitation sur une grande étendue. Chaque année on enlève d'étroites bandes de quelques centaines de mètres de longueur, séparées par des intervalles réguliers. Les parois verticales permettent d'observer tout à loisir la stratification et les concrétions ferrifères, tout au moins aussi longtemps qu'elles ne sont pas recouvertes („bestopt'' disent les ouvriers) de la tourbe grise („grauwveen'', tourbe à sphaignes) provenant des couches supérieures, qu'on entasse contre ces parois vers la fin de l'été.

et au sud, en même temps que la fig. 6, rendront la structure de la tourbière plus facile à comprendra:

Tableau XII.

Epaisseur des couches en mètres.

	Au nord de l'E. C.	E. C.	E. C.	Au sud de l'E. C. près du lac noir.
Tourbe à sphaignes	1,1	0,4	0,7⁵	0,8
Blauwe Klien	1,4	0,8	0,3	2,0
Couche à troncs d'arbres	0,4	0,3	0,2⁵	0,3
Derri	0,5	0,9⁵	1,0	0,8
Klip	—	±0,1	—	—

Les terrains tourbeux situés au Nord de l'E. C. [1]), entre la limite occidentale de la tourbière et le Stadskanaal, ont en majeure partie une composition analogue. Ici aussi on trouve dans le derri des concrétions, mais je n'en connais ni l'abondance ni l'étendue.

C. *Couche de derri.*

Cette couche, où les concrétions de spath ferrique sont si abondantes, ne constitue pas une haute tourbière, mais ainsi que je l'ai dit, une tourbière marécageuse ordinaire. M. J. Früh (Zürich) eut la bonté de l'examiner au microscope, et me transmit les renseignements qui suivent, dont je lui suis extrêmement reconnaissant.

---

[1]) Voir la carte.

La surface tourbeuse porte divers noms empruntés aux villages environnants. On trouve p. ex. du sud au nord, successivement, les tourbières de Valthe, Exloo, Buinen, Drouwen, Gasselter-Nijveen, Gasselter-Boerveen, Bonnerveen. (Ces localités sont indiquées sur la carte). On trouve partout les quatre couches: tourbe à sphaignes, blauwe klien, dosterd et derri. Cependant la couche dite dosterd fait défaut çà et là, p. ex. dans les tourbières de Gasselter-Nijveen et Exloërveen et la partie postérieures des Drouwenerveen et Buinerveen. Les trois dernières portions de la tourbière citées ci-dessus, ainsi que la partie antérieure des tourbières de Buinen et de Drouwen, ont déjà été enlevées par l'exploitation.

ECHANTILLON A. Tourbe en contact immédiat avec une concrétion.

MACROSCOPIQUEMENT: Très finement lamellaire, noire, renfermant des graines de Menyanthes.

MICROSCOPIQUEMENT (après éclaircissement au moyen de soude caustique diluée: grossissement 450): Restes foliaires d'Alnus ou Betula, d'Hypnées, de plantes herbacées indéterminables, — radicelles de Graminées — grains de pollen d'Alnus, Betula, Ulmus campestris, Salix, Pinus, çà et là de Vacciniées (probablement de Calluna vulgaris), de Graminées — spores de Fougères, isolément aussi de Sphagnum, mais pas d'autres restes de Sphagnées.

ECHANTILLON B. Tourbe prise à 2 mètres d'une concrétion.

MACROSCOPIQUEMENT: Comme A, avec une assez grande quantité d'écorce subéreuse de bouleau.

MICROSCOPIQUEMENT: En majeure partie des racines, tiges et feuilles de Vacciniées, surtout de Calluna vulgaris (à en juger d'après l'épiderme conservé des feuilles) — radicelles comme dans A — grains de pollen comme dans A, mais surtout de Vacciniées et de Betula, plus rarement d'Alnus et Pinus. Une seule fois fut observé un fragment de feuilles de Sphagnum acutifolium, qui forme une espèce de marécage tourbeux, commun dans les forêts.

Les Sphagnées caractéristiques des hautes tourbières ne se rencontrent donc pas dans cette couche tourbeuse. L'examen microscopique révèle une tourbière plate, de l'espèce des prairies tourbeuses, fortement entremêlée d'arbrisseaux et de fougères, qui évidemment a reçu une irrigation abondante. On ne trouve nulle trace d'une formation lacustre: les diatomées, les spicules de spongilles font défaut; de même les esquilles minérales. — Voilà ce que rapporte M. FRÜH.

La tourbe est plus noire, plus dense et plus dure que celle des hautes tourbières, et se rapproche par là de la tourbe des formations tourbeuses lacustres des provinces de Hollande, d'Utrecht et de Frise. C'est pourquoi cette couche a reçu le nom de derri („darg").

L'examen chimique concorde avec cette détermination. La teneur en éléments minéraux, défalcation faite de l'oxyde ferrique, est très faible (0,5—1,2); l'oxyde ferrique au contraire est relativement abondant. Pour établir la comparaison, je donne ci-dessous l'analyse de la substance tourbeuse de la couche inférieure de la tourbière de Teschendorff (Mecklembourg).

Tableau XIII.

	Dans l'Emmer Compascuum			Teschendorff
	Séché à l'air			
	v. Bemmelen	v. Bemmelen	Hoitsema	Gaertner
	A 2 m. d'une concrétion.	Non loin d'une concrétion.	En contact immédiat avec une concrétion.	
Cendres (sauf oxyde ferr.)	% $1{,}1^7$	% 1,4	% 0,6	
Fe_2O_3	$2{,}0^6$	1,8	4,7	$4{,}0^2$
CaO	$0{,}3^2$	$0{,}5^6$	0,3	$3{,}6^8$
MgO	$0{,}2^0$	0,1	n. d. [1])	$0{,}0^3$
alcalis	$<0{,}0^5$ [2])	$<0{,}0^5$	„	n. d.
P_2O_5	$0{,}0^9$	$0{,}0^9$	„	$0{,}5^7$
SO_3	$0{,}2^6$	$0{,}3^5$	„	1,4
Cl	trace	trace	„	n. d.
SiO_2	$0{,}0^7$	0,1	„	„
mat. org.	82,5	82	77,8	85,0 / $1{,}1^4$ CO_2
eau chass. à 105°.	14,5	15	16,9	$4{,}2^1$ sable
	100	100	100	100

Les cendres doivent à leur teneur en oxyde ferrique une teinte rouge. La couche tourbeuse tout entière est donc imprégnée d'une petite quantité d'oxyde ferrique, mais ne renferme par contre que très peu de substances minérales, et notamment peu de chaux. Ceci confirme ce que

[1]) n. d. = non dosé.

[2]) $<0{,}05$ = moins de 0,05.

j'ai dit ci-dessus, c'est à dire que la tourbière s'est formée dans des conditions d'irrigation abondante, sur un sol sableux, et sous l'influence d'eaux pauvres en chaux. Elle diffère sous ce rapport des formations tourbeuses lacustres, qui ont pris naissance dans une eau très calcaire [1]) et des tourbières herbeuses en général. Elle renferme même une plus faible quantité de chaux qu'on n'attribue généralement aux hautes tourbières [2]).

---

[1]) Ainsi dans les tourbières basses des provinces de Hollande septentrionale et méridionale, d'Utrecht, de Frise, qui sont d'origine lacustre. Je trouvai dans divers échantillons de tourbe de Reeuwijk (Holl. mérid.) seulement 0,4—0,5 d'oxyde de fer.

	%
mat. minér.....	4 —6 argile et sable. 5 —7 reste.
chaux.........	3^5—4^5
magnésie......	0,3 —0,4
potasse........	0,06—0,07
soude.........	0,08—0,09
ac. phosphor...	0,05
NaCl..........	0,1 —0,2
ac. sulfur......	0,5 —1,3
soufre.........	1 —1,3
ox. de fer......	0,4 —0,5

Les cendres de cette tourbe („baggerturf") sont blanches. Lors de la formation de ces tourbières il n'y a pas eu apport de fer.

[2]) J'emprunte à WOLLNY l'aperçu suivant en y ajoutant les données relatives à l'E. C.

En moyenne dans		mat. minér.	P_2O_5	K_2O	CaO	N
la tourb.-basse......	tourb. vallée.......	10,0	0,25	0,10	4,0	2,5
	tourb. montagne....	5,0	0,20	0,10	1,0	2,0
la tourb.-haute......	humus de bruyère..	3,0	0,10	0,05	0,35	1,2
	tourbe mouss.......	2,0	0,05	0,03	0,25	0,8
la tourb. de marais..	tourbe de l'Emmer Compascuum (séchée à l'air).	0,6* à 1,2	0,09	<0,05	0,3 à 0,5	

* Défalcation faite de l'oxyde ferrique.

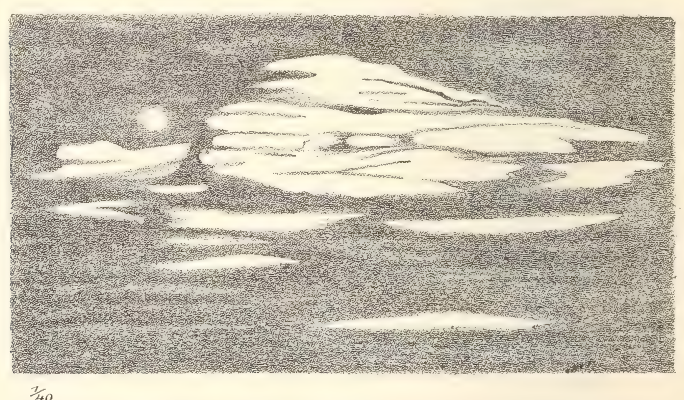
D. *Position, distribution et composition des poches.*

Les concrétions sont situées à diverses hauteurs dans la couche de derri, à partir de la couche de sable [1]).

La partie supérieure de la couche ne renferme toutefois pas de nids, ou seulement des nids très isolés; j'observai très rarement qu'une concrétion s'étendait jusque dans la couche à troncs d'arbres.

La grosseur des concrétions est extrêmement diverse. Elle varie depuis celle de nids très considérables jusqu'à de simples taches et macules. Quelquefois on rencontre un assemblage de concrétions; ailleurs elles sont plus dispersées. En certains endroits la quantité en est si grande qu'il ne vaut pas la peine de creuser la tourbe qui les enserre. Les ouvriers l'appellent „witte klien" (matière tourbeuse blanche).

Les concrétions sont de forme très irrégulière, toujours étalées dans le sens de la longueur et de la largeur, jamais en hauteur. Elles offrent des prolongements et des ramifications dans le sens horizontal, dans la



1/40

Fig. 7.

masse tourbeuse noire. Quelques nids isolés ont une forme faiblement convexe vers le haut. Quand plusieurs nids se rencontrent à la même

---

[1]) J'ai rencontré quelques concrétions siliceuses dures, contenant de la vivianite et du spath ferreux, et provenant de la couche sableuse, mais ces concrétions doivent se rencontrer rarement dans la couche sableuse sous la tourbière de l'E. C. Sinon on s'en serait aperçu lors du creusement des nombreux canaux grands et petits. Les gens compétents le nient.

hauteur les uns à côté des autres, on voit dans le profil, entre ces nids et sur les côtés, des taches et veinules plus petites, qui se développent davantage vers le bas dans la tourbière. Les poches se présentent donc sous la forme de cavités plus ou moins discoïdes, remplies de la „witte klien", et émettant de nombreux prolongements latéraux.

La fig. 6 représente un profil observé dans un trou à parois perpendiculaires. Dans la fig. 7 un pareil nid a été figuré à plus grande échelle. La fig. 8*a* représente une coupe horizontale (suivant *CD*) [1], la fig. 8*b*

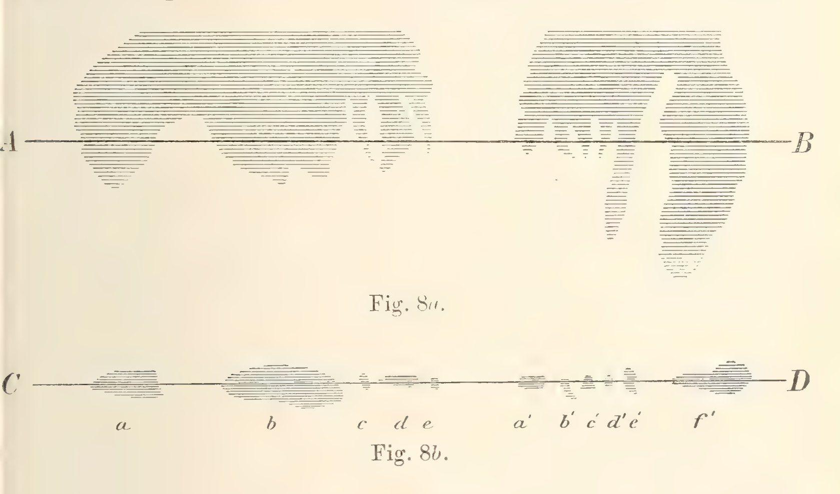


Fig. 8*a*.

Fig. 8*b*.

une coupe verticale (suivant *AB*), telles que nous nous figurons ces coupes. Les figures montrent que les portions *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, qui sont séparées dans la coupe verticale (comme aussi dans la fig. 6), appartiennent au même nid. Il en est de même des portions *a'* à *f'*.

La concrétion la plus étendue qui fut observée par M. Hoitsema avait une longueur de 14 m., une largeur de plus de 6 m. et une hauteur de $^1/_2$ m. environ, diminuant vers les bords.

Cette hauteur est considérable, attendu que la couche de derri tout entière n'a qu'une puissance d'un mètre environ.

Les concrétions grandes et petites sont constituées de „witte klien", qui devient rouge vif à l'air, et dont on trouve l'analyse ci-dessus p. 39. La substance est un carbonate ferreux en majeure partie amor-

[1] Les parties du nid qui se prolongent en arrière, dans le sens horizontal, ont été supprimées dans la figure.

phe, riche en eau, et mélangé de moins de 10 % de parcelles de fibres végétales. Il est remarquable que quelques centièmes de spath ferreux microcristallin n'y font pas défaut, et qu'on y trouve également des veinules isolées, constituées en majeure partie de ce minéral, avec des fibres végétales. Une de ces veines fut reconnue longue de 0,5 m., haute de 0,1 m. et probablement large de quelques décimètres. Elle renfermait (voir l'analyse p. 25) 1/4 de fibres végétales, 1/8 de $FeCO_3$ amorphe et 62 % de $FeCO_3$ (spath ferreux) cristallin. On est amené à penser que le spath ferreux cristallin s'est déjà déposé primitivement dans la tourbière, et que le carbonate ferreux amorphe (colloïde) a pris naissance par réduction aux dépens d'oxyde ferrique précipité, après que la couche eût été complètement imbibée d'eau et isolée de l'air. Nous reviendrons là-dessus au paragraphe VI (concrétions dans l'Ederveen).

Il est très remarquable que souvent à l'extrémité orientale et occidentale des concrétions se rencontre une accumulation de vivianite. Ceci a été observé à diverses reprises [1]), et était très nettement visible dans la concrétion géante de 14 m. de longueur mentionnée ci-dessus On remarquera que le plan suivant lequel la tourbière est attaquée est dirigé de l'est à l'ouest, et que le sous-sol offre une pente générale du sud au nord.

L'analyse I (p. 39) est relative à la vivianite qui se rencontre sous cette forme. Séchée à l'air, elle devient bleu clair. Elle est douce au toucher et feuilletée à l'état sec, comme une masse mal cohérente de minces couches irrégulièrement superposées. La substance se compose de portions de tourbe en proportion variable, beaucoup de phosphate ferreux (vivianite) et un peu de carbonate ferreux amorphe (transformé à la dessiccation en oxyde ferrique). Elle doit donc être considérée comme une forme de transition entre la „witte klien" et la vivianite.

Cependant la vivianite se rencontre aussi par endroits, dans la „witte klien" des concrétions, sous forme de légers flocons. Ce sont de petits fragments plus ou moins arrondis, plus durs que la masse enveloppante, car ils crient quand on les coupe au couteau. Souvent ils se composent de minces couches de carbonate et de phosphate ferreux, en majeure

---

[1]) Cette observation put se faire nettement en divers endroits, parce qu'en creusant dans la tourbière on avait rejeté en arrière les combinaisons du fer non utilisables, et que celles-ci se retrouvaient dans l'ordre où elles se succédaient dans les concrétions.

partie cristallins. C'est ainsi que nous observions des fragments dont la couche externe restait blanchâtre, tandis que le noyau bleuissait rapidement au contact de l'air. En général les îlots bleuissants dans la masse de „witte klien" sont soudés à d'autres petites masses qui restent blanches. En certains endroits isolés, nous rencontrâmes des portions de phosphate qui restaient blanches, soit isolées, soit enveloppées de vivianite devenant bleue à l'air, de sphath ferreux cristallin ou amorphe. On trouve également des veines formées en majeure partie de phosphate ferrique amorphe blanc, devenant à l'air gris à gris brunâtre, ainsi que le montre l'analyse II du tableau IV (p. 39). Il semble donc qu'outre la vivianite cristalline qui bleuit à l'air en s'oxydant, on rencontre un phosphate amorphe, combinaison ferrique qui ne bleuit pas (voir là-dessus pp. 41).

La vivianite en cristaux bien visibles tels qu'ils ont été observés par M. Reinders et par nous-mêmes dans le minerai des marais d'E. V., ne se rencontre jamais dans la tourbière de l'E. C.

E. *Tentative d'explication de la formation des poches dans l'E.C.*

De tout ce qui a été dit ci-dessus on peut conclure que le mode de formation des nids de „witte klien" a été différent de celui des bancs de limonite („oerbanken").

Ils ont dû prendre naissance *pendant* la formation de la couche de derri où ils se rencontrent, pas plus tard, car ils ne renferment que peu de détritus organiques ($< 10\,\%_0$ de fibres végétales) et sont complètement enveloppés par le derri. Autrement de la substance tourbeuse devrait avoir disparu sur de grandes étendues. Il est également impossible que du fer ait été amené plus tard des couches supérieures, car le derri a été recouvert d'une forêt, et celle-ci à son tour d'une épaisse couche de tourbe haute. Ces assises ne renferment pas de fer.

Les accumulations de fer doivent avoir été déposées dans des dépressions remplies d'eau ou des filets d'eau courante dans la tourbière en formation. C'est ce qui ressort nettement de leur forme. Les nids sont invariablement allongés dans le sens horizontal, et présentent des ramifications et des prolongements, également dans le sens horizontal.

L'étude microscopique a montré que la couche de derri renfermant les concrétions est une tourbière de marais, formée d'arbrisseaux et

de fougères en grand nombre, et abondamment irriguée. Comme il a été mentionné ci-dessus (p. 56), la position de l'E. C. a fait que les eaux des terrains diluviaux supérieurs s'y sont écoulées, et l'ont transformée en un marécage.

Cette eau renfermait, alors comme encore à présent, du carbonate ferreux, tenu en dissolution par l'anhydride carbonique [1]). Elle traversait à coup sûr, en partie sous forme d'eau d'infiltration, la couche de sable (dans le sens S. N.), mais remplissait encore les lits des ruisseaux et des cours d'eau plus importants. Il se peut que suivant les saisons l'afflux d'eau d'infiltration ait subi des accroissements et décroissements périodiques. Lors de la tombée des eaux, pouvaient se déposer des combinaisons du fer, spécialement aux endroits où la végétation et la tourbière qui en résultait rendait plus difficile l'écoulement et l'abaissement du niveau des eaux, et en favorisait par suite la stagnation.

L'imbibition de la couche tourbeuse (dans l'état qu'elle avait atteint peu à peu), par les eaux chargées de fer, ne peut toutefois avoir provoqué la formation des concrétions; ce qui s'est déposé à la surface par évaporation, ne peut avoir eu grande importance et aura dû être enlevé par les eaux; tout au plus la tourbière entière aura-t-elle pu finalement renfermer une proportion totale de 2 % environ d'oxyde ferreux, ainsi que l'a montré l'analyse de la tourbe (p. 60).

On ne saurait non plus considérer les nids comme une concrétion ferrugineuse, qui, formée dans la couche arénacée, se serait étendue jusque dans la tourbière. Dans l'assise de sable, il est vrai, ces concrétions auraient pu se former aux endroits de moindre résistance, où venaient sourdre les eaux d'infiltration. Mais si l'on y a rencontré en effet çà et là un peu de limonite, ce n'a été que rarement [2]). D'ailleurs, dans cette hypothèse, les nids ne se rencontreraient pas isolément dans les parties supérieures de la couche de derri.

Il faudra donc admettre que des rigoles et des cours d'eau ont circulé dans la tourbière pendant la durée entière de sa formation. Ils auront pris naissance dans la couche de tourbe à croissance irrégulière, où ruisselait constamment beaucoup d'eau. Dans les fossés et les ruisseaux, l'eau, probablement riche en fer à cette époque, pouvait rester

---

[1]) Peut-être l'eau a-t-elle été à cette époque encore plus riche en fer, attendu qu'elle avait redissous le fer de l'ocre déposée jadis dans le voisinage.

[2]) Voir la note, p. 63.

plus longtemps stagnante, l'oxygène de l'air y avait mieux accès, et le dépôt d'oxyde ferrique aux dépens du bicarbonate s'y faisait donc plus abondamment. Du moment qu'il s'était formé une mince couche, celle-ci favorisait l'année suivante la stagnation de l'eau, attendu que l'oxyde ferrique avait rendu le sol moins perméable, et qu'en même temps la végétation (c'est à dire aussi la formation de tourbe) était retardée relativement aux points voisins.

Ce phénomène doit avoir duré de longues années, jusqu'à ce que les végétaux, envahissant à partir des bords les fossés et les filets d'eau, les eussent de nouveau complètement bouchés. Les eaux auront pu pendant un certain temps encore se frayer un chemin, jusqu'à ce que les cavités fussent enfin comblées d'oxyde ferrique et de fibres végétales, formant ainsi une concrétion à ramifications multiples.

Le dépôt dans les creux et les veines ne peut avoir duré qu'un temps limité. En effet, la tourbière toujours en voie d'accroissement doit avoir opposé peu à peu un obstacle au ruissellement, ce qui força les eaux à prendre une autre route. Les plantes de marécage furent alors remplacées par les végétaux terrestres. Il s'établit une forêt; là-dessus une végétation herbacée nouvelle, d'où sortit finalement la haute tourbière (voir les profils p. 58 Tabl. XII et fig. 6).

Les eaux d'infiltration provenant des terrains diluviaux supérieurs, ainsi que les cours d'eau plus ou moins importants qui en sortaient, n'ont pas amené de particules de sable ou d'argile dans les poches, seulement du carbonate de calcium. Ceci s'accorde avec le fait que la formation sableuse des provinces de Drenthe et de Groningue, dans sa portion orientale, est pauvre en calcaire [1]).

Cependant nous ne trouvons pas dans les nids d'oxyde ferrique, mais du carbonate ferreux (en majeure partie amorphe, en faible proportion seulement cristallin). Je crois donc extrêmement probable que l'oxyde ferrique n'a été transformé que plus tard en $FeCO_3$ amorphe colloïde, et que cette transformation s'est accomplie pendant la formation de la tourbe et tandis qu'elle était à l'abri de l'air, par l'action réductrice des

---

[1]) D'ailleurs le carbonate ferreux se dépose beaucoup plus vite sous forme de carbonate de calcium de sa solution dans l'eau chargée de CO_2, quand cette solution entre en contact avec l'air. J'ai souvent observé que l'eau chargée de fer, puisée à la source, était complètement transparente, mais précipitait rapidement à l'air une matière blanche qui ne tardait pas à devenir rouge.

matières humiques. Cependant la question n'est pas encore tranchée de savoir si nous pouvons attribuer cette réduction à la proportion de huit centièmes de restes végétaux qui se rencontrent dans le carbonate ferreux, ou si nous devons admettre aussi l'action de matières humiques solubles provenant des couches tourbeuses environnantes. Nos connaissances du phénomène de réduction sont encore trop incomplètes pour trancher la question.

Si donc la forme et la position des nids peuvent être expliqués d'une manière assez satisfaisante comme il a été fait ci-dessus, il faudra se demander s'il en est de même de la matière qui remplit les poches: $^{9}/_{10}$ de carbonate ferreux et $^{1}/_{10}$ de détritus végétaux. Il n'est pas impossible que d'autres causes encore aient contribué à l'accumulation d'oxyde ferrique.

Nous ne saurions il est vrai admettre ici la collaboration de Diatomées, de plantes aquatiques, etc (p. 59). Mais nous sommes en droit de nous demander si les ferrobactéries, jadis présentes dans l'eau stagnante des creux et des rigoles, n'ont pu intervenir en accumulant l'oxyde ferreux de cette eau et le sécrétant de nouveau sous forme d'oxyde ferrique (p. 49), réduit une nouvelle fois plus tard à l'état de $FeCO_3$ amorphe.

M. Reinders rapporte qu'il a rencontré les ferrobactéries à deux reprises dans un dépôt brun d'oxyde ferrique au fond d'un fossé, et ceci dans tout le courant de l'été. Dans ce fossé venait sourdre de l'eau chargée de fer; *et l'eau y était stagnante.*

Il est donc possible qu'au fond d'une eau stagnante vivent des ferrobactéries, du moment qu'il y a eu dissolution du carbonate ferreux. Si nous ne retrouvons pas dans les poches de restes de bactéries, cela ne prouve pas qu'elles n'y aient pas existé antérieurement. Nous admettons en effet que le carbonate ferreux n'a pris naissance que plus tard aux dépens du Fe_2O_3, par une réduction à laquelle a contribué la substance organique des nids. Il se peut donc que les minces membranes des bactéries aient disparu à cette occasion.

M. Sitensky admet, comme il a été dit ci-dessus (p. 50), un pareil mode de formation pour les dépôts de limonite observés par lui dans les tourbières de la Bohême [1]). Il est probable que cette formation a de

---

[1]) Sitensky, Ueber die Torfmoore Böhmens (Prag. 1891, p. 217): „Der in den böhmischen Moorlagern ungemein verbreitete Brauneisenstein hat häufig

l'analogie avec celle de l'E. C., puisque l'auteur la décrit comme constituant des *poches* et des *veines*. Seulement l'oxyde ferrique n'a pas été réduit de nouveau à l'état de spath ferreux; probablement parce que la tourbière n'est pas isolée du contact de l'air par des formations plus récentes, ou parce que l'on n'a pas fait attention à la présence de carbonate ferreux. Ayant égard à ces observations, l'hypothèse de la collaboration de bactéries du fer dans l'E. C. n'est pas encore à rejeter. Nous attendrons les publications ultérieures de M. SITENSKY et les preuves qu'il donnera.

Spath ferreux cristallin. Une petite portion du $FeCO_3$ dans les poches est à l'état microcristallin (et ne s'oxyde pas à l'air), et ce spath ferreux se rencontre accumulé dans des veines (p. 64). Ces faits sont en ce moment inexplicables. Le minéral était-il déjà primitivement déposé à l'état cristallin, et n'a-t-il donc pas pris naissance par réduction ultérieure du $FeCO_3$? Ou bien s'est-il formé dans certaines circonstances aux dépens du carbonate amorphe? La première hypothèse est bien plus probable; cependant, je le répète, nous ne savons rien de positif, ni d'une précipitation cristalline du sein d'une solution chargée d'acide carbonique, ni d'une métamorphose du spath ferreux amorphe en cristallin.

Formation de vivianite. Bien des questions se rattachent au mode de formation de la vivianite, qui (p. 64) ne se rencontre que très peu et à l'état sporadique dans les poches, mais s'accumule aux extrémités des concrétions, et, mélangée à du spath ferreux se retrouve en veinules et tubercules. Il faut primitivement que tout l'acide phosphorique, que nous trouvons actuellement dans la couche de derri de la tourbière et dans les nids, provienne des eaux d'infiltration, qui ont irrigué la tourbière durant sa période de formation tout entière. Ces eaux renferment une petite quantité d'acide phosphorique, dont se sont nourris animaux et végétaux. Cependant il est peu probable que la vivianite se soit

---

seine Entstehung der physiologischen Wirkung der Crenothrix und Cladothrixkolonien zu verdanken, die hier oft das Quellwasser und Grundwasser bewohnen. Er kommt meistens mit organischen und auch mineralischen, namentlich Thonbestandteilen verunreinigt vor. Am verbreitetsten ist der erdige, ockerige, Brauneisenstein, hell ockergelb bis rotbraun gefärbt, der namentlich an den Quellen, aber auch im stagnierenden Grundwasser, Nester, Adern, als auch ganze (viele bis einige C. d. M. mächtige) Schichten bildet in den meisten Torflagern Böhmens".

déposée immédiatement de ces eaux d'infiltration. Car on s'attendrait alors à ce que le carbonate amorphe serait légèrement imprégné de vivianite, ce qui n'est pas le cas. Seules quelques taches et veinules de vivianite s'y rencontrent (p. 64). Il est plus probable que la vivianite ait pris naissance aux dépens du carbonate ferreux ou de l'oxyde ferrique par l'action des phosphates, métamorphose qui s'opère dans la nature (p. 51).

Ces phosphates doivent s'être formés aux dépens des plantes de la tourbière, et tout spécialement dans les fossés et cours d'eau, où les animaux ont laissé leurs cadavres. Dissous par les eaux d'infiltration, les phosphates se seront décomposés en présence de l'oxyde ferrique avec la collaboration de matières humiques ou en présence du carbonate ferreux. Or le derri de l'E. C. est plus pauvre en acide phosphorique que beaucoup de basses tourbières, mais il est aussi plus pauvre en les autres constituants minéraux. Il s'agit donc de savoir si l'acide phosphorique de la vivianite ne provient pas en majeure partie des cadavres d'animaux, qui ont vécu dans la tourbière et ont accumulé de l'acide phosphorique dans leurs tissus.

Si donc on peut admettre la formation de vivianite aux dépens d'oxyde ferrique déjà déposé (ou de $FeCO_3$), ce qui reste au contraire inexpliqué, c'est pourquoi la vivianite s'est accumulée aux extrémités des poches.

V. Accumulations de fer dans les tourbières de marais du Mecklenbourg.

Dans les tourbières basses (tourbières de marais) du Mecklenbourg M. Gaertner a observé et étudié une formation de spath ferreux et de vivianite (1897). Cette formation offre avec celle de l'E. C. de grandes analogies, mais aussi quelques différences. Aussi la comparaison des deux formations me semble-t-elle laisser à désirer.

M. Gaertner étudia des matériaux récoltés en six endroits différents, appartenant au prolongement septentrional de la tourbière de Teschendorff (entre Teschendorff, Petschow, Lüsewitz). Ce prolongement, la portion de la tourbière la plus riche en vivianite, est limité par une forêt et par des terres de labour. Sous la forêt s'étend une

formation de limonite. Une autre série de recherches s'appliquait à une petite tourbière près de Prützen (entre Tarnow et Bützow), en partie déjà exploitée [1]).

Toutes ces tourbières, d'après la détermination de M. J. FRÜH, sont des tourbières de marais et appartiennent au type de l'aunaie marécageuse (Erlenbruch); presque dans toutes les fougères sont un constituant important. Les restes végétaux sont transformés en une tourbe homogène, ce qui démontre que la tourbière était abondamment arrosée [2]). Ces tourbières ne sont pas, comme dans l'E. C., recouvertes de hautes tourbières. Elles reposent sur du sable diluvial; mais cependant dans une partie de la tourbière on trouve une couche de craie marine (chaux de prairie, Wiesenkalk), tantôt au milieu de la couche tourbeuse (Teschendorff), tantôt sur le sable (Prützen). La puissance de la tourbière en ces deux endroits, y compris la couche de calcaire, est tout au plus de 5 m., et diminue vers les bords.

GAERTNER étudia deux profils [3]) qui montrent à peu près ce qui suit:

Couche	Profondeur	
1	de 0 à 0,2 m.	Humus à rognons rouges.
2	de 0,2 à 0,4 (0,5) m.	Sable et tourbe argileuse, avec beaucoup de rognons rouges.
3	de 0,4 à ± 0,6 m.	Tourbe farcie de vivianite et spath ferreux blanc (devenant rouge à l'air).
4	de ± 0,6 à 1,1 m.	Tourbe avec petits rognons de spath ferrique disséminés (± 1 cm.^{3}) peu d'acide phosphorique.

[1]) Les autres endroits étaient: une petite tourbière près de Laupin, une près Gr. Lunow, près Doberan, et une autre portion plus méridionale de la tourbière de Teschendorff: la „wilde Wiese" que traverse le Kösterbeck.

[2]) Jamais on ne rencontre un indice faisant songer à la tourbe de haute tourbière ou tourbe hépatique (Lebertorf); ce ne sont pas des tourbes de radicelles, à structure feutrée, comme en fournissent les systèmes radiculaires souterrains des joncs et des laiches.

[3]) Le premier profil, dans la tourbière de Teschendorff, avait été obtenue par forage; l'autre constituait une paroi verticale mise à nu par les travaux d'exploitation de la tourbe.

Au-dessous de la quatrième couche s'étend du sable ou du calcaire marin. Les concrétions de spath ferreux les plus grosses se rencontrent immédiatement sur ce sable; elles dépassaient un pied cubique [1]. Leurs dimensions ordinaires ne dépassent guère 1 cm.^{3}. Des poches de l'étendue offerte dans l'E. C. sont exceptionnelles. GAERTNER en mentionne une, remplie de fer des marais, dans la couche à vivianite de la tourbière de Prützen, large de plus de $^3/_4$ m., longue d'environ 2 décim., haute de 2 décim. [2]. On peut admettre que là où GAERTNER a trouvé des rognons rouges ou de grosses concrétions rouges, ceux-ci proviennent de $FeCO_3$ inclus dans la tourbe, et oxydé au contact de l'air.

La vivianite se rencontrait accumulée dans la troisième couche en veines et flocons blancs; c'est ainsi qu'une veine de vivianite de 5—10 mm. de puissance y fut trouvée.

La formation de spath ferreux et de vivianite dans les tourbières mecklenbourgeoises présente avec celle dans l'E. C. cette analogie qu'elle s'est faite dans la tourbière de marais. Elle s'en distingue:

1°. en ce que cette tourbière n'a pas été suivie d'une haute tourbière, mais que pendant la dernière période de la formation de la tourbe a eu lieu le dépôt d'une couche épaisse d'argile et de sable ferrifère;

2°. en ce que les concrétions de carbonate ferreux sont plus petites et plus dispersées encore dans la tourbière;

3°. en ce que la vivianite est accumulée en flocons et veinules à une certaine profondeur dans la couche tourbeuse;

4°. en ce que l'on observe des mélanges en toute proportion de $FeCO_3$, $Fe_3\ (PO_4)^2$, $CaCO_3$ et $Ca_3\ (PO_4)^2$, et que la teneur en chaux dépasse fréquemment celle de l'E. C., ainsi qu'on l'a déjà vu ci-dessus (p. 44).

Le carbonate ferreux est incontestablement en partie cristallin [3]. La vivianite, que M. GAERTNER décrit comme variété terreuse, doit d'après l'étude microscopique (p. 31) de M. KLOBBIE être considérée également comme cristalline. Les considérations ci-dessus, (p. 65 E) à propos du mode de formation des poches dans l'E. C., s'appliquent à mon avis en majeure partie aussi aux concrétions ferrifères des tourbières du

---

[1]) GAERTNER, p. 41 de son travail.

[2]) D'après le profil donné par GAERTNER, fig. 3.

[3]) On déduit ainsi, d'après mes calculs, de l'analyse faite par GAERTNER de

Mecklenbourg, et y trouvent leur confirmation. Seulement les phénomènes y ont été plus compliqués que dans l'E. C.

On peut, avec GAERTNER, distinguer dans la formation entière trois

---

la vivianite de Teschendorff (p. 26 de son travail), que celle-ci renfermait encore du carbonate ferreux au bout de six mois, dans un fossé au contact de l'air:

Tableau XIV.

	%	Equivalent
FeO............	19,55	27,15
Fe_2O_3..........	18,11	22,64 comme *FeO* ou 11,32 comme Fe_2O_3
CaO............	2,40	4,3
MgO...........	0,09	0,2
		——— total 54,3 équiv.
P_2O_5...........	12,02	25,5 (= 3 × 8,5)
CO_2............	7,30	16,6
		——— total 42,1 équiv.
Mat. org.........	12,39	
Argile..........	2,09	
Eau et pertes....	26,05	144^7
	100,0	

D'où résulte la composition suivante:

	Mol.		%	
	4,3	× 100	$CaOCO_2$	= 4,3
	0,2	× 88	$MgOCO_2$	= $0,1^7$
	12,1	× 116	$FeOCO_2$	= $14,0^4$
$\frac{27,15 - 12^1}{3} =$	$\frac{15,0^5}{3}$	× 358	$(FeO)^3P_2O_5$	= $17,9^6$ vivianite
$\frac{25,5 - 15,0^5}{3} =$	$\frac{10,45}{3}$	× 382	$(Fe_2O_3)^3(P_2O_5)^2$	= 13,3 béraunite
$11,32 - \frac{3}{2}\left(\frac{10,45}{3}\right) =$	6,09	× 160	Fe_2O_3	= 9,75
			Mat. organ....	= 12,39
			Argile........	= 2,09
			Eau et pertes..	= 26,05
				100,00

Comme d'après ce calcul il y avait encore 14 % de *FeO* sous forme de carbonate, cette quantité ne s'est pas oxydée à l'air et doit avoir été cristalline.

périodes. La couche inférieure (IV) appartient à la première période. Une tourbière s'établit sur un sous-sol de sable, de même que dans l'E. C. Les rognons qui s'observent en une quantité d'endroits, ainsi que quelques concrétions de plus grande taille, s'expliquent, comme le dit aussi Gaertner, par le dépôt du sein d'eaux courantes, et réduction subséquente à l'état de $FeCO_3$. Comme l'eau était plus calcaire dans l'E. C., la quantité de $CaCO_3$ dans les rognons est plus considérable.

La deuxième période embrasse d'après Gaertner la formation d'une deuxième couche tourbeuse (couche III) au-dessus de la première — ou une continuation de ce dépôt — quand les lits des anciens cours d'eau se furent comblés. Cette deuxième tourbière prit naissance aux dépens d'une riche végétation d'aunes et de pins. Il s'y forma de nouvelles rigoles, où les eaux amenèrent, d'autres régions tourbeuses, beaucoup de fer et de l'acide phosphorique. Dans une troisième et dernière période de son histoire, la tourbière subit un colmatage par une couche d'argile et de sable ferrifères, apportés par des eaux riches en fer et phosphorées. Cela fait que, abstraction faite des nombreux rognons, on trouve

	sable et argile	oxyde ferrique
dans la couche III	13^5 %	11 %
„ „ II	32 %	25 %

tandis qu'au contraire la couche IV n'en renferme que 4 % (voir l'analyse du tableau XIII, p. 60) et correspond à la couche de derri de l'E. C.

Dans la deuxième période de formation de la tourbière, il s'est déposé un bien plus grand nombre de rognons de spath ferreux *amorphe*, mais cependant de dimensions bien plus faibles que dans l'E. C. [1]). Se pourrait-il que les cours d'eaux étaient encore beaucoup plus ramifiés et plus étroits que dans l'E. C.?

C'est dans cette même période que les animaux et les plantes ont dû accumuler beaucoup d'acide phosphorique (Gaertner).

Dans la troisième période ont eu lieu probablement beaucoup de

---

[1]) Dans les couches supérieures I et II Gaertner trouva que ces rognons étaient déjà oxydés à l'air; dans les couches III et IV ils étaient encore présents en majeure partie sous forme de sel ferreux.

transformations chimiques, qui font défaut dans l'E. C., attendu qu'ici il n'y a pas eu dépôt d'une couche d'argile, de sable et d'oxyde ferrique, mais qu'il s'est établi une forêt, les cours d'eau ferrifères ayant pris une autre route.

Ces transformations ou déplacements consistent surtout en une accumulation particulière de vivianite et de spath ferreux dans la couche III. GAERTNER croyait que la grande quantité d'oxyde ferreux des couches I et II, réduite et dissoute lors de l'humification, s'est déposée dans la couche III, et a attaqué les phosphates d'origine animale ou végétale accumulés dans cette couche, de manière qu'elle s'est imprégnée de vivianite et de spath ferreux [1]). En d'autres endroits, comme p. ex. dans la tourbière de Terra, les rognons de carbonate ferreux sont partiellement transformés en vivianite.

La quantité considérable de chaux dans les eaux d'infiltration est la cause, que les dépôts dans les tourbières ne sont pas si simples que dans l'E. C. On rencontre selon l'endroit des mélanges de: 1°. carbonate ferreux, carbonate de calcium et vivianite; 2°. carbonate de calcium et vivianite; 3°. phosphate de calcium et vivianite (voir le tableau X, p. 44). Ceci démontre que ces constituants se sont rassemblés et déposés dans des rapports de mélange très différents. D'après GAERTNER, la présence d'une grande quantité de chaux a empêché la formation de $FeCO_3$, et l'on rencontre donc le fer, dans les concrétions de phosphates de fer et de calcium et de carbonate de calcium, sous forme d'oxyde et non sous celle de carbonate [2]). A mesure que les sels calciques diminuent dans les concrétions, leur teneur en sel ferreux augmente.

J'ai insisté sur la probabilité que dans l'E. C. l'oxyde ferrique ne se serait transformé que tardivement en carbonate ferreux. GAERTNER admet de même que le $FeCO_3$ de la couche III ne s'est formé qu'après

---

[1]) Le gisement de Doberan semble être un exemple d'une pareille action. La couche de tourbe d'environ $^1/_2$ m. d'épaisseur, est intercalée entre deux couches de sable; en partie aussi entre une couche de limon et une autre de sable. Les deux décimètres supérieurs de la tourbe renferment de la vivianite, et doivent probablement cette teneur à des constituants de la couche de limon qui s'est déposée ultérieurement à sa surface, et qui est riche en fer et en acide phosphorique. Une formation pareille se rencontre fréquemment dans les prairies marécageuses, dans le bassin de petites rivières, qui charrient du limon et du sable chargés de fer.

[2]) GAERTNER, p. 51.

que la transformation en tourbe de la matière végétale (et par là même la formation d'acides humiques) y a pris fin. A cette époque la couche III était aussi déjà recouverte des couches II et I [1]).

Ainsi que je l'ai déjà signalé ci-dessus (pp. 47—52) il n'est pas encore possible de donner une explication appropriée de la manière dont ces diverses réactions chimiques se succèdent [2]).

Il faudra pour y arriver, et plus encore que dans le cas de l'E. C., que les observations soient faites pendant la formation de tourbières pareilles. Or c'est ce que personne n'a encore fait jusqu'ici.

Le résultat général, c'est que les concrétions de spath ferreux, vivianite, carbonate calcique, phosphate calcique, dans les tourbières de marais du Mecklenbourg (Teschendorff, etc.) appartiennent aux catégories: où 1°. lors de la formation des tourbières les cours d'eaux ont apporté dans la tourbière du fer, de la chaux et de l'acide phosphorique, ce qui a amené le dépôt de carbonate et de phosphate de *Fe* et *Ca*; 2°. il y a eu plus tard formation d'une nouvelle tourbière et dépôt d'une couche de limon, d'où nouveaux dépôts et plus tard nouvelles transformations et nouveaux déplacements des sels de fer et de calcium de haut en bas.

VI. Accumulations de fer sous les tourbières ou les prairies tourbeuses dans le diluvium du Pays-Bas.

Dans les vallées comprises entre les hautes arêtes ou les plateaux sableux du diluvium, et où règne une assez grande humidité (et que dans les Pays-Bas on nomme „broeklanden"), il n'est pas rare de rencontrer des formations de minerai des marais, nommées en hollandais „ijzeroer". La couche de ce minerai est généralement située à une profon-

---

[1]) G. attribue à ces couches surincombantes le rôle de retenir les matières humiques pendant l'accroissement ultérieur de la tourbière. A son avis ces matières empêcheraient la formation de $FeCO_3$.

[2]) G. émet certaines hypothèses relativement à la manière dont l'oxyde ferrique, la chaux, l'acide phosphorique ont été dissous, lors de l'humification par les matières humiques, l'ammoniaque, l'anhydride carbonique, et ont réagi les uns sur les autres. Il en serait résulté divers dépôts dans les périodes successives. Mais ces raisonnements me paraissent trop incertains pour nous y arrêter plus longtemps.

deur d'$^1/_5$—$^1/_4$ m., parfois plus bas encore (jusque 1 m.), et s'étend sous la forme d'un banc au-dessous de la prairie tourbeuse.

Il est plus commun encore de trouver dans le diluvium sableux non cultivé (terre de bruyère), sous la surface couverte de bruyères, d'arbustes ou de forêts, une couche impénétrable à l'eau et qui a reçu également le nom d'„oerbank" (banc d'ocre). Cependant cette couche ne renferme qu'une très petite quantité de fer, et doit être bien distinguée de l'„ijzeroerbank". On doit l'appeler „zandoerbank". Cet „oer" est la même chose que la limonite ou ocre siliceuse dite „Ortstein" en allemand.

Ocre siliceuse. La composition en a été pour la première fois bien comprise par M. REINDERS [1]). Elle est située à une profondeur de 0,3—0,8 m., et présente une épaisseur de 1—2 décim. Cette matière est formée de grains de sable, agglomérés par une petite quantité d'un complexe humique colloïde: acide silicique, oxyde d'aluminium, oxyde ferrique, et quelques particules d'argile [2]). Elle est de cette manière devenue imperméable. Le complexe doit à *l'acide sulfurique* libre un caractère acide. Cet acide libre doit être attribué à la présence de matières humiques acides. Ce complexe colloïde (une combinaison

---

[1]) De samenstelling en het ontstaan der zoogenaamde oerbanken in de Nederlandsche heidegronden (*Verh. d. Koninkl. Akad. van Wetensch.* Amsterdam 1889 p. 1—46). Voir aussi TUXEN et MÜLLER. Ueber die natürlichen Humusformen und deren Einwirkung auf Vegetation und Boden. Berlin 1889.

[2]) M. REINDERS a trouvé dans le „zandoerbank" de huit localités différentes du diluvium des Pays-Bas:

(Extrait par l'acide chlorhydrique de densité 1,1.: Al_2O_3 à P_2O_5)

2	—3	%	humus
0,9	—2,5	%	Al_2O_3
0,1	—1,6	%	Fe_2O_3
0,485		%	SiO_2 soluble (un seul dosage)
0,01	—0,04	%	CaO (2 dosages)
0,01	—0,05	%	MgO „
0,02	—0,03	%	K_2O „
0,006	—0,02	%	Na_2O „
0,03	—0,05	%	SO_3 „
0,015	—0,03	%	P_2O_5 „
1,3	—5	%	H_2O (chass. à 100°)
0,3	—2	%	H_2O (chass. au rouge)
89	—94	%	sable avec quelques particules d'argile.

Voir aussi l'analyse détaillée de l'extrait aqueux et ammoniacal de concentration diverse, ainsi que l'analyse des couches supérieures.

d'absorption) retient une petite quantité de CaO, MgO, K_2O, Na_2O et P_2O_5. L'alumine s'y rencontre en plus forte proportion que l'oxyde ferrique. L'ammoniaque diluée dissout déjà une partie de ce complexe colloïde; la solution humique ammoniacale qui prend naissance dissout également Fe_2O_3 et Al_2O_3.

Cette limonite siliceuse prend naissance par une action *de haut en bas*. Les matières constituant le ciment sont dissoutes dans les couches supérieures par l'humification (et la réduction simultanée par l'oxyde ferrique), puis déplacées vers le bas avec les particules les plus ténues de la couche d'où elles sont issues. Les assises supérieures s'appauvrissent donc en matières solubles dans l'acide chlorhydrique, tandis que la couche de limonite les emmagasine.

Il n'y a pas moyen provisoirement d'expliquer le phénomène qui s'accomplit ici; pourquoi par exemple à une certaine profondeur le complexe silicate et humique se dépose à l'état insoluble sur les grains de sable, et les cimente.

Cette action de haut en bas constitue la différence caractéristique entre le „zandoer" et l'„ijzeroer", sous les tourbières ou les prairies tourbeuses.

Le minerai des marais se compose de sable, entre les particules duquel s'est déposé beaucoup d'oxyde ferrique, amené des couches inférieures. En certains endroits isolés on a trouvé du carbonate ferreux cristallin.

A. *Minerai des marais avec carbonate ferreux cristallin.*

Ainsi que nous l'avons vu ci-dessus (p. 26), M. Reinders a découvert cette formation dans l'Ederveen (près d'Ede, province de Gueldre) et à Haaksbergen (entre Enschedé et Groenloo, province d'Overijssel). Il l'a étudiée en détail au premier de ces endroits, l'a analysée, et m'a permis, en m'envoyant des matériaux fraîchement extraits, d'en continuer l'étude.

L'Ederveen est situé dans une dépression du diluvium. Il est limité à l'est par un dos de terrain, présentant une différence de niveau vers l'ouest, avec l'Ederveen, d'environ une dizaine de mètres [1]).

---

[1]) Depuis la chaussée près de Lunteren jusqu'à la gare du chemin de fer de Veenendaal le sol descend de 10^5 m. Entre le premier de ces points et l'Ederveen la différence de niveau est de 18^5—$9{,}07 = 9^4$ m.

Ainsi que le nom l'indique, l'Ederveen [1]) est une prairie tourbeuse. Au lieu d'être inondée l'hiver la prairie devient humide et fangeuse (*drassig* holl.), par ce que les eaux d'infiltration y montent.

a). *Structure du minerai des marais.* Sous le gazon tourbeux, d'une épaisseur de 2—3 décim., on trouve ça et là, en quelques endroits isolés seulement, les concrétions de minerai des marais. Ce sont tantôt des

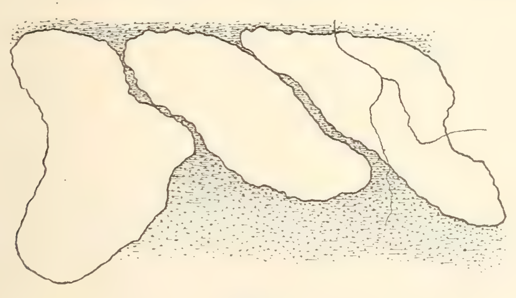


Fig. 9.

blocs (*A*) d'un grand volume, tantôt des espèces de gâteaux (*B*) qui s'agglomèrent. Pour enlever des fragments aux blocs, il faut se servir de la pioche; les gâteaux se séparent bien plus facilement les uns des autres aux surfaces de contact (fig. 9).

Le profil de *A* est représenté dans la fig. 10. Cette figure est simplement schématique, car en réalité les limites des couches figurées (III, IV et V) sont encore plus irrégulières et plus variées que dans la figure.

Les couches sont parcourues par des veines rouges (*c* dans la figure), c'est à dire des rigoles peu profondes, s'étalant horizontalement, remplies d'oxyde ferrique, une pseudomorphose de restes végétaux (racines). Ces restes sont peu agglomérés.

La position des „gâteaux" est schématiquement représentée dans la fig. 9. On y observe les mêmes couches, avec cette différence que les parties les plus grumeleuses se rencontrent non seulement au-dessus et au-dessous, mais aussi latéralement dans le voisinage de chaque gâteau. On

---

[1]) Veen = tourbière.

trouve également ici des racines végétales, métamorphosées en oxyde ferrique.

Dans la portion dure des blocs ou gâteaux (III, IV, V), on distingue

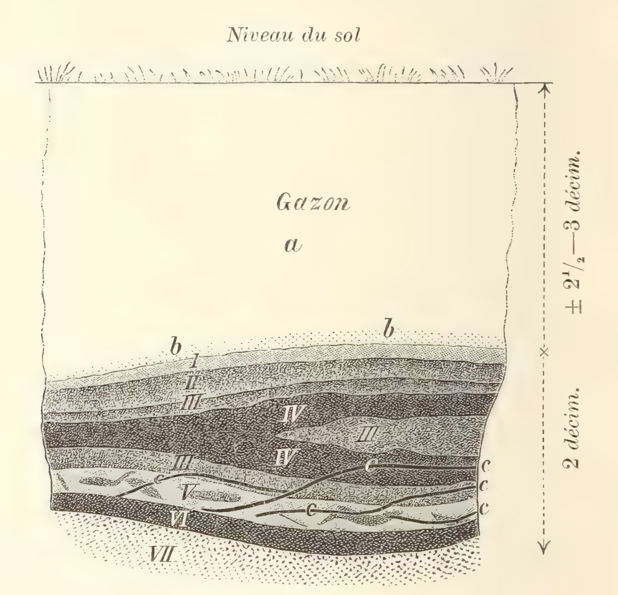


Fig. 10.

	décim.	
a	$2^1/_2$—3	gazon et tourbe.
b		très mince couche de sable.
I	0,1	Mince couche de sable mélangé d'oxyde ferrique et beaucoup de restes organiques mal cohérents.
II	0,2	Mince couche de sable mélangé d'oxyde ferrique, mais plus cohérent.
III, IV, V	1,5	Couches très dures de cohésion, consistance et couleur diverses, qui alternent irrégulièrement, et sont entremêlées des manières les plus diverses.
VI		Couche couleur de lavende, assez peu dure, avec beaucoup de matière organique; elle passe à
VII		Sable aquifère, blanc. Dans ce sable se rencontrent des endroits gris, renfermant du spath ferreux.

les parties les plus dures (IV sur le profil) de couleur grise (à reflet vert); grattées superficiellement, la strie produite est blanche.

Elles renferment, d'après l'analyse I, tableau II (p. 26) pour cent:

± 50	sable fin, en grains arrondis.
41	matière organique.
± 45	carbonates cristallins de *Fe*, *Ca*, *Mn*, *Mg*, en majeure partie du carbonate ferreux (38 %).
± 2[5]	oxyde ferrique.
2—3	phosphate ferreux.

Les parties les plus molles et les plus foncées se rencontrent dans les couches III et V. Le grattage laisse une trace brun rouge. Elles renferment, d'après l'analyse du tableau II (p. 26), pour cent:

± 20	sable fin (encore un peu plus fin que le précédent; grains limpides, arrondis).
± 1	matière organique.
± 50	oxyde ferrique (y compris l'eau combinée).
± 13[5]	carbonates cristallins, y compris ± 6 $FeCO_3$.
± 7[5]	phosphate de fer.
± 6	silice soluble, formant probablement une combinaison d'absorption avec l'oxyde ferrique.

Les autres parties du bloc, qui pour la dureté et la couleur, sont intermédiaires entre les substances des analyses I et IV, forment également la transition par leur composition chimique. La teneur en sable et carbonate ferreux est plus faible, celle en oxyde ferrique plus forte, suivant que les fragments sont plus durs et de teinte plus claire. Inversément, ils renferment plus d'oxyde ferrique et moins de carbonate ferreux et de sable, suivant qu'ils sont plus friables et plus foncés. C'est ce qui se dégage aussi des analyses II et III. L'analyse III (Reinders) est relative à un gâteau tel que celui de la fig. 9, un mélange des portions les plus dures et d'autres plus grumeleuses, provenant des couches IV et III. Dans la couche V, les parties plus foncées dominent; cependant elles englobent des portions nettement délimitées, grises, plus dures (telles que celles de la couche IV), ce qui donne à l'ensemble un aspect marbré.

Les veines rouges sont évidemment les traces des endroits où se sont trouvées des racines végétales. Elles ont été métamorphosées en oxyde ferrique, et on reconnaît encore la structure fibreuse. Les veines ont pour la même raison une direction sensiblement horizontale, et sont ramifiées; les cavités jadis occupées par les racines ne sont pas d'ailleurs complètement remplies d'oxyde ferrique. Lors de la taille des blocs, ceux-ci se rompent fréquemment le long de ces veines. Ainsi que le

montre la figure schématique, la plupart d'entre elles se rencontrent en bas, dans la couche V.

Bien que la vivianite se rencontre partout, dispersée et par places, cependant elle est le plus souvent localisée au-dessus et au-dessous des veines rouges. On rencontre en certains endroits isolés des accumulations plus fortes de cristaux aciculaires nettement visibles (p. 32 *c*).

Dans les couches III, IV et V se rencontrent de petites cavités, mais non en quantité égale dans toutes les parties; il y en a beaucoup dans les portions grises, les plus dures, de la couche V. Souvent elles sont vides, parfois remplies d'un sable jaune meuble. Les cavités vides ont une forme tantôt plus arrondie, tantôt plus aplatie. Surtout celles-là sont remarquables, qui permettent d'observer ce qui suit (voir la fig.



Fig. 11.

11). La cavité ou poche est tapissée d'une matière semi-transparente, jaune verdâtre, presque exempte de sable, formée de $FeCO_3$ cristallin et un peu de $Fe_3(PO_4)_2$, et affectant en certains endroits la forme de petits rameaux cylindriques (*b* fig. 11) ou de verrues (*b′* — voir figs. 2 et 3 page 33). Ces petits corps sont constitués d'un mélange de carbonate et phosphate ferreux cristallins, ainsi qu'il a été décrit ci-dessus (p. 33) et offrent une structure particulière. Sur la paroi de la cavité, ou sur les ramuscules et les masses verruqueuses, se trouvent implantés en certains endroits isolés, ou bien un cristal aciculaire de vivianite, ou une aggrégation plumeuse de ces mêmes cristaux (figs. 1, 2 et fig. 11*a*). La poche peut offrir également des fissures, remplies d'une masse cristalline jaune sale et de quelques aiguilles cristallines isolées.

Toutes les poches n'offrent pas ces cristaux; on les rencontre le plus fréquemment dans les cavités plates. On a encore fait l'observation très instructive, que dans le sable aquifère sous le minerai des marais,

il y a des endroits où a débuté la formation du carbonate ferreux cristallin. Ces endroits grisâtres dans le sable peu coloré (couche VII dans le profil) ont déjà acquis une certaine cohérence par le $FeCO_3$ cristallin qui s'y est déposé. Un pareil rognon renferme quelques centièmes de ce sel, outre une proportion assez notable de phosphate; en revanche peu de Fe_2O_3 et très peu de chaux.

REINDERS avait déjà fait la même observation à Haaksbergen, à 1 m. de profondeur, sous forme d'une masse d'un blanc éblouissant dans le sable bleuâtre. Il y trouva:

5,1 % $FeCO_3$
0,35 % $CaCO_3$
0,05 % $MnCO_3$.

Le rognon est enveloppé d'une zone jaunissant à l'air. Le sable enserrant le rognon renferme donc un peu d'oxyde ferreux.

On peut donc se représenter que, quand en divers endroits de la couche de sable il prend naissance des formations de cette nature, et qu'elles se développent soit dans toutes les directions soit dans un sens déterminé, il en résulte après un certain temps un „banc" de la structure précédemment décrite.

b. Formation du minerai des marais. Il n'y a pas le moindre doute, ainsi que l'a déjà exposé M. REINDERS, que la formation du minerai des marais n'a pas eu lieu de haut en bas, comme c'est le cas pour la limonite siliceuse dans les terres de bruyère (p. 77), ou dans le transport du fer des couches les plus hautes aux couches inférieures. Elle est due à l'ascension des eaux du sous-sol [1]). Aux endroits où l'on trouve les blocs et les gâteaux d'Ederveen, le sous-sol est formé d'un sable aquifère, amenant les eaux des terrains sablonneux plus élevés [2]). C'est seulement où l'on rencontre ce sable aquifère qu'il y a formation de minerai des marais.

Dans le courant de l'année les eaux montent et descendent périodiquement dans le sous-sol; quand elles sont stagnantes et s'évaporent, il peut s'en déposer des substances diverses. L'analyse exacte (tableau XI, p. 45) de l'eau donna, outre des carbonates de calcium, ferreux et

---

[1]) Voir REINDERS, l. c. pp. 15—35.
[2]) Souvent observé par M. REINDERS dans les trous de forage.

manganeux, comme constituants principaux, encore de l'acide phosphorique. C'est de ces eaux que proviennent assurément le fer, la chaux et la magnésie, comme aussi l'acide phosphorique du minerai des marais. Il se confirme encore une fois ici ce que nous avons déjà remarqué antérieurement (p. 67 en note), savoir que le dépôt de $FeCO_3$ a lieu bien plus énergiquement que celui de $CaCO_3$. En effet, le dépôt que laisse l'eau récoltée renferme peu de $CaCO_3$, l'eau elle-même beaucoup plus, en comparaison du $FeCO_3$. Le même chose a lieu dans une certaine mesure pour le carbonate de manganèse [1]).

Dans le sable aquifère, au-dessous du niveau des eaux, le dépôt du spath ferreux cristallin avec un peu de vivianite commence entre les grains de sable, ainsi que nous l'a appris l'observation de la couche VII. En VI, la quantité de spath ferreux a augmenté, et ce dépôt est le plus considérable dans la couche IV. Il s'est en même temps déposé une quantité plus ou moins grande de $FeCO_3$ amorphe dans les parties, où il y avait plus de restes végétaux — et par suite moins de sable — que dans les couches VI et III. Dans les espaces laissés libres par les racines, il ne s'est formé que du $FeCO_3$ amorphe, de telle manière qu'après l'oxydation à l'air, il s'y est accumulé de la rouille. Dans les couches supérieures II et I, la formation de carbonate cesse, si bien que la couche II n'est plus dure et que dans la couche I le sable n'est que faiblement adhérent à l'oxyde ferrique. Quand l'air pénètre dans les couches supérieures du minerai des marais, par suite de la stagnation et la baisse périodiques des eaux, le $FeCO_3$ amorphe s'oxyde à l'état de Fe_2O_3 amorphe. Les gâteaux ou blocs examinés par nous avaient été extraits à un moment où les eaux étaient basses, et s'étaient desséchés à l'air; ils ne renfermaient, outre du $FeCO_3$ cristallin, que de l'oxyde ferrique. Il est probable que ce dernier, à l'origine, était en majeure partie ou même entièrement du $FeCO_3$ amorphe.

Le dépôt de spath ferreux cristallin semble donc avoir lieu de préférence, sinon entièrement, entre les grains de sable.

Comparant ce qui précède avec ce que nous avons vu des dépôts dans les tourbières (telles que l'E. C. et les tourbières du Mecklenbourg),

---

[1]) Je trouvai dans le phosphate d'un os fossile une plus grande proportion de *Mn* que de *Fe*. Cependant le fer avait été déposé dans le tissu, et surtout dans les cavités osseuses, sous forme de pyrite (*Arch. Néerland.* Sér. II. T. III. p. 244).

nous ne pourrons nous empêcher de croire que les grains de sable favorisent le dépôt de spath ferreux cristallin, si même ils ne le provoquent pas, et que les restes végétaux en font de même à l'égard du carbonate ferreux amorphe. Cependant on ne s'explique pas encore dans cette hypothèse, pourquoi 1°. dans la majorité des cas, où le minerai des marais se forme dans le sable sous une couche de tourbe, c'est de l'oxyde ferrique (l'ocre ordinaire, voir le paragraphe suivant) qui se dépose, et non du spath ferreux; et pourquoi: 2° dans le carbonate ferreux de l'E. C. etc. il y a toujours une portion plus ou moins grande qui est cristalline.

Nos connaissances sont d'ailleurs absolument insuffisantes à nous faire comprendre l'action qu'exercent les racines et les tiges végétales entremêlées au minerai des marais sur le dépôt d'oxyde ferrique ou de carbonate de fer amorphes.

La formation des espaces vides et petites cavités ne peut être encore bien expliquée, attendu que nous ignorons jusqu'à quel point on peut les attribuer soit à la décomposition des végétaux, soit à des contractions de la roche.

La vivianite accompagne les dépôts ferrugineux; cependant il est clair qu'elle est accumulée dans les cavités et les crevasses.

On se représente parfaitement que la totalité de l'acide phosphorique puisse provenir des eaux d'infiltration. Mais on n'est pas certain non plus de la manière dont la vivianite a pris naissance. Ici, de même que dans l'E. C., le plus probable, c'est une métamorphose du carbonate ferreux déjà déposé (spécialement le carbonate cristallin) en vivianite sous l'influence d'un phosphate dissous. On peut toutefois douter que le phosphate ait toujours été précédemment un constituant d'une matière organique. Car, malgré que les accumulations de vivianite se rencontrent ordinairement au-dessus ou au-dessous des rigoles remplies de restes végétaux (les veines rouges dans la pierre, p. 79), cependant ces restes semblent ne pas être de beaucoup assez abondants pour fournir l'acide phosphorique des accumulations de vivianite, les cristaux visibles, le revêtement des cavités, les petits corps verruqueux et rameux. Pour les expliquer, il faudra admettre probablement une action des phosphates des eaux d'infiltration sur le spath ferreux. On ne saurait toutefois en expliquer la formation dans ses détails.

B. *Formation de minerai des marais sous les tourbières, sans spath ferreux cristallin.*

La formation de minerai des marais avec spath ferreux n'est pas le cas le plus fréquent. Ceci résulte déjà de ce que ce fait a échappé à l'observation jusqu'au moment où M. Reinders le découvrit dans le diluvium des Pays-Bas, à Ederveen et près de Haaksbergen. Nous avons rencontré plus tard la même formation, en petite quantité il est vrai, dans l'E. C. La matière antérieurement décrite et analysée (voir pp. 28, 29) appartient à ce qu'on nomme communément en Hollande „ijzeroer" l'ocre ordinaire, qui se compose de sable plus ou moins mélangé d'argile, et imprégné de beaucoup d'oxyde ferrique. Cette matière se rencontre en quantité d'endroits. Sa formation s'accomplit sous les terrains marécageux, ainsi que l'a constaté M. Reinders en des localités diverses [1]); le minerai des marais se forme donc alors sous les prairies basses et humides (attenant à des terrains plus élevés), en des endroits que les eaux souterraines atteignent aux hautes crues. L'échantillon que j'examinai (p. 29) provenait d'un pareil terrain herbeux [2]). Le profil était le suivant [3]):

0,25	gazon.
0,25—0,45	„ijzeroerbank" (minerai des marais).
0,45—0,80	sable blanc brun par endroits.
0,80—1,00	sable bleuâtre.
1,00—?	sable aquifère.

---

[1]) Près Apeldoorn dans la „Stroeweide" près Herinckhave (commune de Tubbergen), près de „Roode Haan" (commune de Gorssel entre Deventer et Zutphen).

[2]) Les prairies sont situées au nord, et très près du village de Tubbergen (province d'Overijssel); elles touchent à la ferme d'Eschede, entre les chaussées conduisant vers l'ouest à Langeveen, vers l'est à Mander. Au nord, au sud et à l'ouest s'étendent des bruyères et des forêts, dont le niveau est plus élevé; de telle sorte que les prairies sont dans un bas fond. Jadis elles étaient inondées l'hiver par les eaux d'infiltration qui y venaient sourdre; mais actuellement il n'en est plus ainsi.

[3]) M. Reinders a bien voulu, sur ma prière, surveiller l'extraction et récolter les échantillons.

Lors de l'extraction, le niveau des eaux était exceptionellement bas, à peu près 1 m. au-dessous de la surface du sol.

Le banc d'ocre se compose de rognons presque en contact les uns avec les autres, sauf interposition de plus ou moins de sable. On rencontre aussi çà et là dans les interstices des racines végétales. En d'autres endroits le banc est à un niveau un peu plus bas (0,50—,60 m.)

Suivant l'analyse (tableau III, p. 29) cette ocre renferme, en chiffres ronds:

Tableau XV.

	Séché à l'air en %	
Sable	24^{7}	
Mat. organ.	1	dans le complexe amorphe.
Fe_2O_3	51	
Al_2O_3	1	
CaO	0^{5}	
MgO, MnO, alcalis	0^{4}	
P_2O_5	2^{7}	
SiO_2 (soluble)	3	
eau	15^{7}	
	100	

Elle forme donc un conglomérat de $^1/_3$ de sable et $^2/_3$ d'oxyde ferrique (supposé anhydre). On n'y trouve ni spath ferreux cristallin ni vivianite. Cependant la quantité d'acide phosphorique n'est pas insignifiante. Il est remarquable que la teneur en chaux est si faible (0,45 %), de même que celle en manganèse (0,2 %). La teneur en acide silicique, retenu par l'oxyde ferrique, n'est pas non plus fort considérable (3 %).

C'est une composition analogue qui a été constatée jadis par M. Reinders pour un échantillon de minerai des marais de la prairie de Stroe (un marécage de la commune d'Apeldoorn, analyse II, tableau II); seulement la teneur en acide phosphorique est bien plus faible et le sable renferme de l'argile. De ces analyses et des analyses plus anciennes, (p. 28) il résulte que la teneur en oxyde ferrique de ce minerai varie entre 30 et 80 %, et que la quantité de phosphate est souvent

peu importante, de même que celle des terres alcalines. Il s'est confirmé ici aussi que les eaux d'infiltration, qui viennent sourdre sous le banc d'ocre, contiennent du fer. On y trouve près d'Herinckhave (commune de Tubbergen) 74 mgr. $FeCO_3$ au litre, 90 mgr. $CaCO_3$ et un peu d'acide phosphorique. En tous les endroits examinés on a trouvé une couche de sable aquifère. C'est aux dépens du carbonate ferreux de cette eau que le banc d'ocre doit s'être formé, sous l'influence des changements périodiques de niveau. La preuve la plus frappante de ce mode de formation, c'est le fait que l'ocre se reforme à nouveau aux endroits où elle a été extraite [1]). En effet, la cause de la formation subsiste. M. Reinders mentionne une prairie près de Gorssel et une autre près d'Herinckhave, où il y a environ 30 ans la limonite avait été extraite, et où l'on observe actuellement une néoformation. Malheureusement des observations exactes sur la marche des phénomènes et leur rapidité font encore complètement défaut.

Il est donc établi que ce minerai des marais a pris naissance par dépôt (accompagné d'oxydation) du carbonate ferreux aux dépens des eaux d'infiltration, provenant des terrains plus élevés. Ce dépôt s'accomplit sous le gazon de terres basses et marécageuses, aux endroits où l'on trouve du sable aquifère et par suite des sources.

Il est remarquable qu'il n'y a pas en même temps dépôt de spath ferreux et de carbonate de calcium, et pas davantage formation de vivianite. Pourquoi ces substances font-elles défaut ici, ce qui d'ailleurs paraît être le cas le plus fréquent? Pourquoi les rencontre-t-on en d'autres endroits, tels qu'Ederveen et Haaksbergen? C'est ce que nous ignorons encore [2]). Il faudra des recherches nouvelles en de nombreux endroits.

Résumé.

Bien que l'on soit déjà renseigné d'une manière générale sur le gisement, la composition et l'origine des acccumulations ferriques dans les

[1]) Pour la vendre aux hauts-fourneaux.

[2]) Un des causes possibles, c'est que la couche de gazon est plus dense dans le deuxième cas, et empêche davantage l'accès de l'air.

couches alluviales, cependant les divers cas n'ont pas été suffisamment distingués jusqu'ici suivant les localités et les circonstances. L'explication laisse donc encore beaucoup à désirer.

Dans les pages précédentes, nous avons comparé les résultats des travaux sur les accumulations ferriques *dans* les tourbières et *au-dessous*; ces travaux ont été entrepris en trois endroits différents du diluvium des Pays-Bas; nous avons en outre considéré une formation analogue dans les tourbières basses du Mecklenbourg (d'après GAERTNER). Nous avons tenu compte des terrains environnant la tourbière, de la position, la structure et la composition de la tourbe, des cavités des accumulations ferriques et des eaux du sous-sol. On a trouvé dans les tourbières basses des poches remplies de carbonate ferreux amorphe, accompagné d'un peu de spath ferreux cristallin et de vivianite. D'après l'ensemble des observations, la formation de ces matières s'explique le plus probablement en admettant que les eaux ferrifères ont rempli, lors de la formation de la tourbière, des cavités et des rigoles, et ont déposé de l'oxyde ferrique, réduit ultérieurement à l'état de carbonate ferreux.

L'accumulation *sous* une tourbière ou une prairie tourbeuse — ce qui donne du minerai des marais, bien différent de l',,Ortstein'' — se compose d'un dépôt d'oxyde de fer dans le sable diluvial sous la tourbe des marécages, formée dans les dépressions. Cette accumulation s'observe aux endroits où jaillissent des sources d'eau ferrugineuse, et où le carbonate ferreux, amené par les oscillations périodiques du niveau des eaux, se dépose sous forme d'oxyde ferrique.

On a rencontré des endroits où ce minerai des marais renferme, outre de l'oxyde ferrique, du spath ferreux microcristallin et de la vivianite. La structure et la composition en ont été exactement décrites, sans que cependant la différence avec le minerai des marais cité en premier lieu ait pu être élucidée. Nous avons reconnu la probabilité que le spath ferreux microcristallin se dépose immédiatement, et que la vivianite dans la plupart des cas, prenne naissance aux dépens du spath ferreux. La vivianite a été reconnue cristalline, même la variété dite terreuse. Qnelques observations ont été faites relativement à l'oxydation de vivianite, avec conservation de la structure cristalline.

L'examen des réactions chimiques, physiques et biologiques [1]), qui

[1]) La collaboration d'organismes.

doivent ou peuvent s'opérer lors de la formation de ces matières, a montré, quand on rapproche ces faits des autres observations rapportées ci-dessus, que l'on n'est encore que fort imparfaitement renseigné. Pour mieux expliquer les phénomènes, il faudra nécessairement étudier les concrétions pendant qu'elles sont en train de se former dans la nature, dans des circonstances déterminées.

En terminant, je remercie sincèrement MM. Hoitsema et Klobbie de l'appui si varié qu'ils m'ont prêté au cours des présentes recherches.

Appendice.

Dosage de l'acide silicique soluble, de l'eau et de l'humus dans le minerai des marais.

a). *Silice soluble.* Le dosage s'est fait suivant les méthodes que j'ai antérieurement indiquées, et reconnues bonnes: Extraction par l'acide chlorhydrique (soit dilué, soit concentré, ou encore concentré et chaud), puis par la potasse caustique de 1,05 de densité à 50° pendant cinq minutes; séparation de la silice des deux solutions et pesée [1]).

Cette solution de potasse n'attaque pas le sable. C'est ce que je démontrai encore dans l'analyse du minerai des marais (An. IV, p. 26), où le traitement par la potasse fut appliqué à diverses reprises, sans que rien passât en solution. Avant l'extraction par l'acide chlorhydrique chaud la potasse ne dissolvait que 0,4 % SiO_2; après l'acide chlorhydrique enleva 0,6 %, et puis la potasse 5,3 % SiO_2; ensemble 6,3 % de silice soluble. Je reconnus donc que celle-ci était absorbée dans l'oxyde ferrique amorphe, et retenue assez énergiquement, pour résister à l'action dissolvante de la potasse (pendant les cinq minutes à 50°). C'est seulement après que l'oxyde ferrique se fût dissous dans l'acide chlorhydrique, que les 6 % d'acide silicique furent mis en liberté. Il n'est guère étonnant que la silice se dissolve en si petite quantité dans l'acide chlorhydrique *concentré* et chaud. J'ai toujours remarqué cette propriété de l'acide silicique mis en liberté aux dépens d'un silicate

---

[1]) Bestimmung von Wasser, Humus, Schwefel, Kieselsäure, Mangan im Ackerboden. — *Landw.-Vers.-Stat.* 1890. Bd. 37, pp. 279—290.

dans l'analyse des terres arables. Il se dissout au contraire bien plus aisément, quand le silicate (ou un autre complexe colloïde) est décomposé par l'acide chlorhydrique dilué.

La portion du minerai des marais, qui d'après l'analyse IV renfermait 36,5 % d'oxyde ferrique colloïde, avait donc une teneur de 6,3 % d'acide silicique soluble. Nous n'avons trouvé que 0,8 % dans la portion du minerai renfermant 2,5 % Fe_2O_3, mais en revanche 38 % de $FeCO_3$ cristallin (Analyse I). D'où il résulte que l'acide silicique formait avec l'oxyde ferrique une combinaison d'absorption.

Teneur en eau. Celle-ci fut approximativement dosée en ajoutant à la perte par calcination l'oxygène (absorbé par l'oxyde ferreux), puis retranchant l'anhydride carbonique des carbonates et l'humus.

Proportion d'humus. Elle fut déterminée approximativement de la manière suivante: Je chauffai avec de l'acide chromique et de l'acide sulfurique d'après la méthode de König [1]), et récoltai l'anhydride carbonique dans la chaux sodée avec toutes les précautions sur lesquelles j'ai insisté [2]). La teneur en CO_2, défalcation faite de l'anhydride carbonique des carbonates, spécialement déterminé, donna, multipliée par le facteur 0,47, la teneur en humus.

Acide phosphorique. Dosé au moyen de molybdate d'ammoniaque.

Août 1899.

---

[1]) Die Untersuchung landwirthschaftlicher und gewerblicher Stoffe (1 Aufl.) p. 15.

[2]) Bestimmung von etc. p. 281.

SUR LA DÉTERMINATION DES COÖRDONNÉES DE L'APEX DU MOUVEMENT SOLAIRE

PAR

J. C. KAPTEYN.

---

1. *Hypothèse fondamentale.*

L'hypothèse sur laquelle, d'après les idées généralement régnantes, sont fondées les déterminations les plus connues du sens du mouvement solaire dans l'espace, est la suivante:

Hypothèse II. Les mouvements propres particuliers (*motus peculiares*) des étoiles fixes dans l'espace n'ont pas de préférence pour une direction déterminée.

On se trompe cependant à cet égard. Quand on y regarde plus attentivement, on s'aperçoit que ni la méthode d'Airy, ni celle d'Argelander, ne sont complètement fondées sur cette hypothèse; et ce sont cependant ces deux méthodes qui, presque sans exception, ont été appliquées dans toutes les déterminations modernes de l'apex.

M. Kobold fait valoir la distribution peu satisfaisante des mouvements propres par rapport aux grands cercles menés par l'apex ainsi déterminé, et, jugeant donc l'hypothèse *II* peu en harmonie avec les observations, conclut qu'il faut l'abandonner. Pareille conclusion ne peut toutefois être admise aussi longtemps que l'on n'aura pas fait un calcul, fondé strictement et jusqu'au bout sur cette seule hypothèse.

C'est ce qui m'a amené à entreprendre le travail suivant. J'y ai tâché de décrire une méthode, qui satisfasse à la condition précédente.

L'exposition de ma méthode sera suivie d'une critique courte, et à coup sûr très incomplète, des méthodes d'Airy, d'Argelander et de Kobold.

2. *Signification des lettres et relations simples.* Soit sur la sphère céleste (fig. 1):

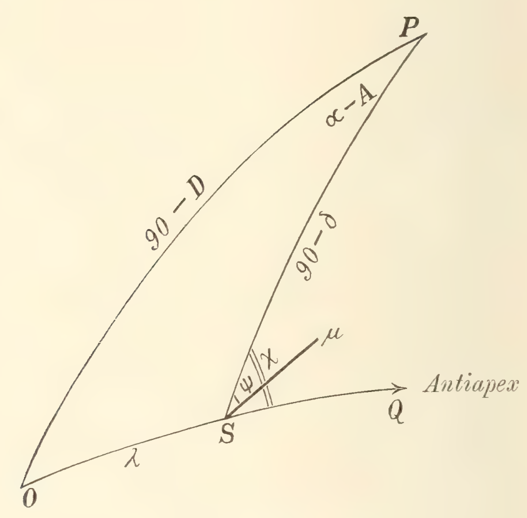


Fig. 1.

O l'apex;

P le pôle de l'équateur;

S une étoile quelconque;

A et D les coördonnées de l'apex O;

α et δ les coördonnées de l'étoile S;

$\lambda = OS =$ distance de l'étoile à l'apex;

$\mu = S\mu =$ le mouvement propre observé de S;

SQ la direction vers l'antiapex = la direction du mouvement propre parallactique;

$\psi = PS\mu =$ l'angle que fait le mouvement propre total μ avec le cercle de déclinaison;

$\chi = PSQ =$ l'angle que fait le mouvement propre parallactique avec le cercle de déclinaison;

$\upsilon =$ la composante du mouvement propre total dans le sens SQ;

$\tau =$ la composante perpendiculaire à cette direction (signe comme celui de $sin\,(\chi - \psi)$;

(1) $p = \chi - \psi = \mu SQ =$ l'angle formé par le mouvement propre total μ et le mouvement parallactique;

$h =$ le mouvement linéaire du système solaire dans l'espace;

$\rho =$ distance de l'étoile au système solaire.

On a:

(2) $\frac{h}{\rho} \sin \lambda$ = mouvement propre parallactique de l'étoile S.

Soit encore:

ν (fig. 2) = mouvement propre particulier de S;

α' l'angle que fait ce mouvement avec le mouvement parallactique.

Toutes les quantités calculées au moyen de valeurs *approchées* des coördonnées de l'apex seront distinguées par un indice.

On aura les relations suivantes:

$$(3) \quad \upsilon = \mu \cos(\chi - \psi) = \mu \cos p$$

$$(4) \quad \tau = \mu \sin(\chi - \psi) = \mu \sin p$$

$$(5) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial \upsilon}{\partial A} = -\tau \dfrac{\partial \chi}{\partial A} \\[2ex] \dfrac{\partial \upsilon}{\partial D} = -\tau \dfrac{\partial \chi}{\partial D} \end{cases}$$

$$(6) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial \tau}{\partial A} = \upsilon \dfrac{\partial \chi}{\partial A} \\[2ex] \dfrac{\partial \tau}{\partial D} = \upsilon \dfrac{\partial \chi}{\partial D} \end{cases}$$

3. *Etoiles dans une partie très restreinte du ciel.*.

Nous commençons par ne considérer qu'un groupe d'étoiles si rapprochées les unes des autres, que nous pouvons les supposer pratiquement occupant toutes le même point du ciel.

Il s'agira d'exprimer que ces étoiles satisfont à l'hypothèse H.

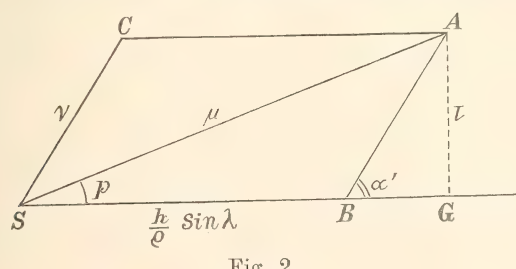


Fig. 2.

La toute première condition — celle dont je vais faire ici exclusivement usage, — résultant de cette hypothèse, c'est ceci, que la somme

des projections des mouvements propres particuliers sur une direction quelconque soit nulle.

Ce qu'on peut encore exprimer comme suit: la résultante de tous les mouvements propres particuliers doit être nulle.

Projetons le mouvement propre ν (voir fig. 2) sur la direction $S\ G$ vers l'antiapex et perpendiculairement à cette direction. La condition précédente sera exprimée par les équations:

$$(7) \quad \Sigma\, \nu \cos \alpha' = 0 \qquad\qquad \Sigma\, \nu \sin \alpha' = 0.$$

Outre son mouvement propre particulier, chaque étoile possède un mouvement parallactique $\frac{h}{\rho} \sin \lambda$, dans le sens de $S\ G$ vers l'antiapex. Le mouvement propre total μ de chaque étoile offre donc comme composantes:

$$\upsilon = \nu \cos \alpha' + \frac{h}{\rho} \sin \lambda \qquad \tau = \nu \sin \alpha'.$$

Additionnant ces composantes pour toutes les étoiles du même groupe, nous aurons, en vertu des conditions (7):

$$(8) \quad \Sigma\, \upsilon = \sin \lambda\, \Sigma \frac{h}{\rho} \qquad \Sigma\, \tau = 0.$$

La résultante de tous les mouvements propres *totaux* μ tombe donc sur $S\ G$. D'où il résulte immédiatement que la somme des projections des mouvements μ sur cette direction est plus grande que sur toute autre. On se trouve ainsi amené à conclure que, si la direction dans laquelle est située l'antiapex, à partir du groupe d'étoiles considéré, est inconnue, cette direction peut être déduite des mouvements propres observés. C'est la direction pour laquelle

$$(9) \quad \Sigma\, \upsilon \text{ est maximum.}$$

Pour un groupe d'étoiles tel que nous avons considéré, on verra sans peine que cette condition équivaut à la deuxième condition (8), savoir

$$(10) \quad \Sigma\, \tau = 0.$$

Cette dernière condition toutefois ne se laisse pas étendre aussi aisément à toutes les parties du ciel.

4. *Influence de la distance différente des étoiles.*

Il est très facile, pour un groupe d'étoiles situé en un même point déterminé du ciel, de déduire de la condition (9) ou (10) la direction de l'antiapex. Cependant on peut obtenir un résultat plus exact, au moins en théorie, en modifiant la condition (sans sacrifier le principe).

On s'aperçoit tout de suite que, considérant des étoiles dont la distance au soleil est très différente, celles de ces étoiles qui en sont très éloignées (et dont le mouvement propre est par suite peu considérable) auront beaucoup moins d'influence sur le résultat que les étoiles plus rapprochées (à mouvement propre en général plus accusé).

Partant du principe qu'une même irrégularité dans la distribution des mouvements propres linéaires chez les étoiles éloignées et rapprochées doit avoir le même effet sur la détermination de la direction de l'antiapex, il est facile de montrer que l'on devra satisfaire, non à la condition (9), mais à

$$(11) \quad \Sigma \rho \, v \text{ est un maximum.}$$

Cette condition serait à coup sur préférable à la condition (9), si l'on connaissait la distance des étoiles. Or, ceci n'est le cas que pour un nombre extrêmement restreint d'entre elles et l'on est donc bien forcé de s'en tenir à la condition (9), théoriquement de moindre valeur. Heureusement, il y a moyen de supprimer en grande partie l'inconvénient qui s'y attache, savoir l'influence prépondérante des étoiles les plus rapprochées du soleil.

5. *Groupement d'après la grandeur du mouvement propre.*

On y parvient en réunissant en groupes les étoiles de mouvement propre approximativement égal; on combinera ensuite les résultats des divers groupes, tenant compte des erreurs probables.

Cependant il s'agit de montrer que pour de pareils groupes d'étoiles la condition (9) est encore applicable. En effet, des considérations de l'ordre de celles données dans les *Astr. Nachr.* n° 3487 p. 100 et ssv., (que nous laisserons ici de côté pour abréger), montrent que pour des groupes d'étoiles comme ceux-ci, la distribution des mouvements propres *ne satisfera bien certainement plus à l'hypothèse H.*

Il est facile de voir cependant que, quoique en général la première des conditions (7) ne s'applique plus, la seconde:

$$\Sigma v \; sin \; \alpha' = 0$$

subsiste toujours. C'est ce qu'on déduit immédiatement de raisons de symétrie. Mais comme on a $\nu \sin \chi' = \tau$, il faudra aussi que $\Sigma \tau = 0$, ou bien, ce qui revient au même, que la condition (9) soit satisfaite.

Il ne peut donc guère y avoir d'inconvénients à grouper les étoiles en classes d'un certain mouvement propre. Comme ceci fait disparaître en majeure partie l'avantage que pourrait avoir la condition (11) sur la condition (9), nous renoncerons complètement dans ce qui suit à cette condition (11).

6. *Etoiles réparties sur le ciel entier ou sur une portion considérable de celui-ci.*

Chaque région du ciel donne donc une condition de la forme (9). On pourrait les réunir toutes en une condition unique

$$(12) \quad \Sigma \upsilon \text{ est un maximum,}$$

dans laquelle la somme doit être étendue à l'ensemble des étoiles disponibles dans toutes les régions du ciel. Toutefois on n'arrivera pas de cette manière à la détermination *la plus favorable* de la position de l'apex.

Pour obtenir une combinaison plus appropriée, on pourra se proposer le problème suivant:

Etant donné que pour les diverses régions du ciel les écarts accidentels de l'hypothèse H soient de même grandeur, on demande par quelle puissance de $\sin \lambda_0$ il faudra multiplier les conditions (12), valables pour chacune des régions du ciel, pour que l'effet total de ces écarts sur les coördonnées de l'apex à déterminer, soit un minimum.

La solution de ce problème, à laquelle ne s'attachent pas de difficultés particulières, montre que l'on doit multiplier les $\Sigma \upsilon$ pour chaque région, avant leur combinaison, par la valeur de $\sin \lambda_0$, valable pour cette même région.

Pour le ciel entier, il s'agira donc de satisfaire à la condition que, non pas $\Sigma \upsilon$ mais

$$(\mathrm{I}) \quad \Sigma \upsilon \sin \lambda_0 \text{ soit un maximum.}$$

7. *Deuxième forme de la méthode.*

Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, il y a moyen d'éviter l'inconvénient, que dans l'emploi de la condition (I) les mouvements propres

considérables aient une influence prépondérante. On groupera à cet effet en classes de mouvements propres différents. Mais il y a encore un autre moyen.

Substituant la valeur de υ tirée de (3), dans (I), il vient

$$\Sigma\, \mu \cos p \sin \lambda_0 \text{ est un maximum.}$$

Or cette condition est également valable pour les étoiles dont le mouvement propre est compris dans certaines limites, et s'applique donc aussi à des étoiles dont le mouvement propre est absolument de même valeur et pour lesquelles on a donc $\mu = \mu_1$. Dans un pareil groupe, la condition devient donc

$$\text{(II)} \quad \Sigma \cos p \sin \lambda_0 \text{ est un maximum.}$$

Et comme tout valeur du mouvement propre conduit à une condition pareille, la condition (II) sera encore remplie par toutes les étoiles ensemble.

Les équations pour les coördonnées de l'apex obtenues par ce moyen ne renferment que *les directions* des mouvements propres et sont tout à fait indépendantes de leur *grandeur*.

Il me semble cependant que la condition (I), du moins quand on l'applique à des étoiles dont les mouvements propres sont renfermés dans des limites assez étroites, mérite la préférence sur la condition (II), parce que la première est une conséquence plus directe de l'hypothèse *H*, sur laquelle la méthode est fondée.

8. *Déduction de l'apex de la condition* (I).

Pour déterminer les coördonnées de l'apex de manière qu'il soit satisfait à la condition (I), les quotients différentiels de $\Sigma\, \upsilon \sin \lambda_0$ suivant A et D doivent disparaître. On trouvera donc au moyen de (5)

$$\text{(13)} \qquad \Sigma\, \tau \frac{\partial \chi}{\partial A} \sin \lambda_0 = 0 \qquad\qquad \Sigma\, \tau \frac{\partial \chi}{\partial D} \sin \lambda_0 = 0,$$

équations qui, pour des étoiles en un même point du ciel, se réduisent à l'équation unique $\Sigma\, \tau = 0$, comme il est nécessaire.

Soient à présent A_0 et D_0 des valeurs approchées de A et D; dA et dD en sont les corrections cherchées.

Nous aurons dans l'équation (13)

$$\tau = \tau_0 + \left(\frac{\partial \tau}{\partial A}\right)_0 dA + \left(\frac{\partial \tau}{\partial D}\right)_0 dD = \tau_0 + \upsilon_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 dA + \upsilon_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0 dD$$

$$\frac{\partial \chi}{\partial A} = \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial A^2}\right)_0 dA + \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial A \partial D}\right)_0 dD.$$

$$\frac{\partial \chi}{\partial D} = \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial A \partial D}\right)_0 dA + \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial D^2}\right)_0 dD.$$

Ces équations ne sont évidemment valables qu'aussi longtemps qu'on n'approche pas de l'apex ou l'antiapex à des distances de l'ordre de dA ou dD; pour ces distances en effet les termes d'ordre supérieur ne sont pas négligeables. Il sera donc indiqué d'exclure complètement les étoiles tout près de la position approchée de l'apex. Cela ne peut guère modifier le résultat. Je trouve en effet que parmi les étoiles de Bradley, p. ex., il n'y a qu'un quatorzième pour lesquelles $\sin \lambda < 0{,}40$ et moins d'un huitième pour lesquelles $\sin \lambda < 0{,}50$.

Les équations (13) deviennent à présent

$$(14a)\begin{cases} dA\,\Sigma \left\{ \upsilon_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0^2 + \tau_0 \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial A^2}\right) \right\}_0 \sin \lambda_0 + \\ + dD\,\Sigma \left\{ \upsilon_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0 + \tau_0 \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial A \partial D}\right)_0 \right\} \sin \lambda_0 = -\Sigma \tau_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 \sin \lambda_0 \\ dA\,\Sigma \left\{ \upsilon_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0 + \tau_0 \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial A \partial D}\right)_0 \right\} \sin \lambda_0 + \\ + dD\,\Sigma \left\{ \upsilon_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0^2 + \tau_0 \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial D^2}\right)_0 \right\} \sin \lambda_0 = -\Sigma \tau_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0 \sin \lambda_0. \end{cases}$$

Les grandeurs τ sont, dans toutes les régions du ciel, aussi souvent *positives* que *négatives*. D'après ce que nous avons vu, ceci est une conséquence immédiate de l'hypothèse H (voir la form. (10)).

Pour des groupes d'étoiles très nombreuses $\Sigma\, \tau \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial A^2}\right)_0$ disparaitra donc à peu près pour des portions limitées du ciel. Il en est de même a fortiori pour le total étendu au ciel entier.

$\Sigma\, \tau_0 \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial A^2}\right)_0$ ne diffère du total précédent que par ce que dans ce dernier les grandeurs τ ont été calculées avec un apex approché, dont

les coördonnées doivent encore subir les corrections dA et dD. Cette grandeur sera donc de l'ordre de dA et dD, et pourra être négligée dans le coëfficient de dA. Il en est de même pour toutes les grandeurs qui renferment τ_0 dans les coëfficients de dA et dD. Pour des groupes d'étoiles très nombreuses les équations précédentes se réduiront donc sensiblement aux suivantes, où les sommes sont exprimées en la notation généralement en usage dans la théorie des moindres carrés

$$(14b)\begin{cases} \left[\upsilon_0 \sin\lambda_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0^2\right] dA + \left[\upsilon_0 \sin\lambda_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0\right] dD = \\ \qquad = -\left[\tau_0 \sin\lambda_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0\right] \\ \left[\upsilon_0 \sin\lambda_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0\right] dA + \left[\upsilon_0 \sin\lambda_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0^2\right] dD = \\ \qquad = -\left[\tau_0 \sin\lambda_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0\right]. \end{cases}$$

Pour des groupes contenant plusieurs centaines d'étoiles il sera probablement permis de fonder les calculs sur les équations (14b) qui sont considérablement plus simples que les équations rigoureuses (14a).

9. *Déduction de l'apex de la condition* (II).

Les conditions maximum sont ici:

$$\Sigma \sin p \sin\lambda_0 \frac{\partial\chi}{\partial A} = 0 \qquad \Sigma \sin p \sin\lambda_0 \frac{\partial\chi}{\partial D} = 0\,;$$

où l'on doit poser:

$$\sin p = \sin p_0 + \cos p_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0 dA + \cos p_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0 dD$$

et pour $\frac{\partial\chi}{\partial A}, \frac{\partial\chi}{\partial D}$ les valeurs données ci-dessus.

Les équations deviennent ainsi:

$$(15a)\begin{cases} dA\,\Sigma \left\{ \cos p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0^2 + \sin p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial A^2}\right)_0 \right\} + \\ + dD\,\Sigma \left\{ \cos p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0 + \sin p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial A\, \partial D}\right)_0 \right\} \\ \qquad = -\Sigma \sin p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 . \\ \delta A\,\Sigma \left\{ \cos p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right) + \sin p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial A\, \partial D}\right)_0 \right\} \\ + \delta D\,\Sigma \left\{ \cos p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)^2 + \sin p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial D^2}\right)_0 \right\} = \\ \qquad = -\Sigma \sin p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0 . \end{cases}$$

Pour des groupes d'étoiles très nombreuses et pour des raisons complètement analogues à celles données pour les équations du paragraphe précédent, les termes renfermant $\sin p_0$ dans le coëfficient de dA peuvent être négligés, attendu qu'ils sont de l'ordre de dA et dD. Les équations se ramènent dans ce cas aux deux suivantes

$$(15b)\begin{cases} \left[\cos p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0^2\right] dA + \left[\cos p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0\right] dD = \\ \qquad = -\left[\sin p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0\right] \\ \left[\cos p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0\right] dA + \left[\cos p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0^2\right] dD = \\ \qquad = -\left[\sin p_0 \sin \lambda_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0\right] . \end{cases}$$

10. *Méthode d'* Airy.

Pour déterminer la position de l'apex et la valeur du mouvement linéaire propre du soleil, Airy part de l'idée que, les mouvements propres particuliers n'ayant pas de préférence pour des directions déterminées, on peut les traiter absolument comme des erreurs d'observation.

Chaque étoile fournit par conséquent deux équations de conditions entre h, A, D, exprimant que les mouvements propres *observés,* projetés sur deux directions perpendiculaires entre elles, sont égaux aux projections, sur ces mêmes directions, des mouvements propres *parallactiques.* M. Airy prend pour ces deux directions le parallèle et le cercle de déclinaison.

Pour bien s'expliquer la *caractère* de la solution de M. AIRY, il vaut mieux cependant prendre pour directions celle de l'étoile vers l'antiapex et le grand cercle passant par l'étoile, perpendiculaire à la première. Si l'on procède ainsi et si l'on classe les étoiles en groupes pour lesquels on suppose égale la distance au soleil (comme le font plusieurs auteurs) les équations de condition prennent la forme

$$(16) \quad \tau = 0$$

et

$$(17) \quad \upsilon = \frac{h}{\rho} \sin \lambda.$$

On peut donc dire que la méthode d'AIRY permet de déterminer A, D et h de telle manière qu'il soit satisfait aussi parfaitement que possible aux équations (16) et (17). Or comme M. AIRY et tous ceux qui ont appliqué la méthode après lui se sont servi de la méthode des moindres carrés pour résoudre les équations, cette détermination revient en réalité à choisir A, D et h de telle manière que

$$(18) \quad \Sigma\, \tau^2 \text{ soit un minimum}$$

et

$$(19) \quad \Sigma \left(\frac{h}{\rho} \sin \lambda - \upsilon\right)^2 \text{un minimum,}$$

La première de ces deux équations ne renferme pas du tout l'inconnue h et ne fournit donc que A et D. La deuxième donne les trois inconnues. On obtient donc deux déterminations indépendantes de A et D et une de h. Je parlerai ci-dessous des deux conditions (18) et (19) l'une après l'autre.

11. *La condition $\Sigma\, \tau^2$ est un minimum.*

Ayant égard aux équations (6) on trouve pour les conditions minimum,

$$(20) \quad \Sigma\, \tau\, \upsilon \frac{\partial \chi}{\partial A} = 0$$

$$(21) \quad \Sigma\, \tau\, \upsilon \frac{\partial \chi}{\partial D} = 0.$$

Pour des étoiles toutes situées au même point du ciel, ces conditions se réduisent à la condition unique

$$(22) \quad \Sigma\, \tau\, \upsilon = 0,$$

différente par conséquent de la condition

$$\Sigma\, \tau = 0\,,$$

que nous avons trouvée comme une conséquence nécessaire de l'hypothèse *H*. Ceci démontre à mon avis péremptoirement que la méthode

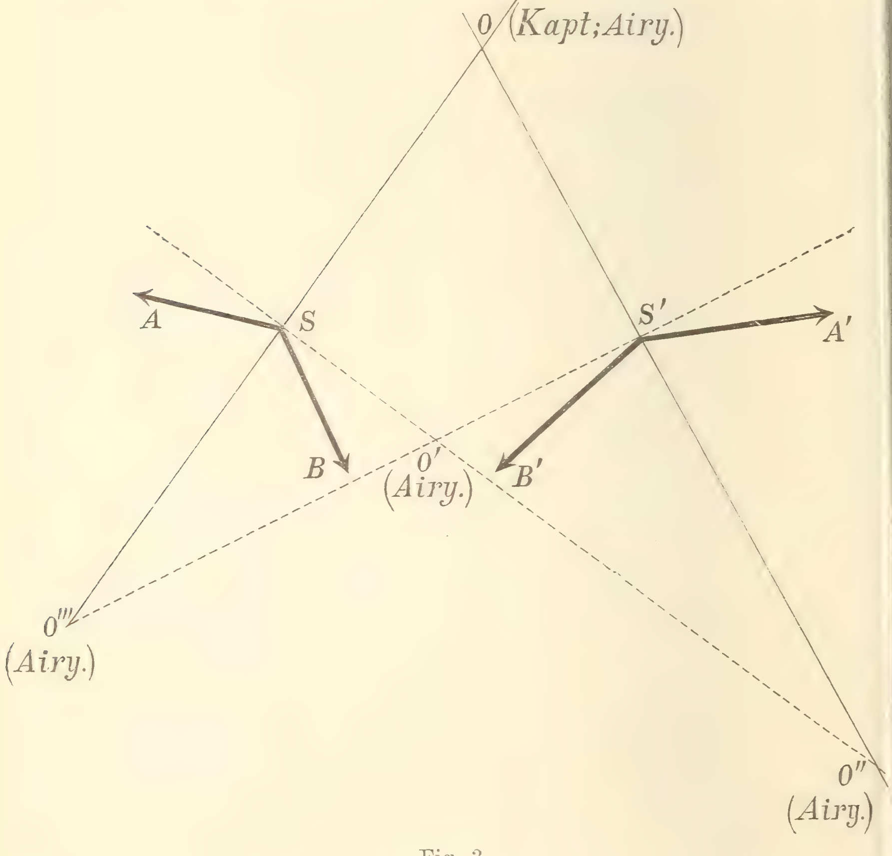


Fig. 3.

d'Airy (du moins quand les équations de condition sont traitées par la méthode des moindres carrés), n'est pas d'accord avec l'hypothèse *H*.

Un ou deux exemples rendront ceci encore plus clair, et feront voir en même temps que l'application des conditions (9) et (18) peut mener à des solutions *très différentes*.

1r *exemple* (voir fig. 3). En chacun des deux points de la sphère céleste S et S' sont placées deux étoiles. Les mouvements SA et SB des deux étoiles en S sont égaux, et nous commencerons par supposer que leurs directions font entre elles un angle obtus. La même chose est supposée vraie des deux étoiles en S'.

Il est immédiatement évident que la direction qui fait disparaître la $\Sigma\tau$ [1]) des mouvements propres des étoiles en S, est la bissectrice SO de l'angle ASB. De même, la droite qui, au point S', rend $\Sigma\tau = 0$, est la bissectrice $S'O$ de $A'S'B'$.

Les mouvements propres donnés font donc conclure d'après la méthode que j'ai proposée, à la position de l'apex en O.

Par contre, la direction qui rend minimum la $\Sigma\tau^2$ des mouvements propres des étoiles en S, est évidemment la droite SO' perpendiculaire à la bissectrice; de même, la droite qui remplit la même condition à l'égard de S' est la droite $S'O'$ perpendiculaire à $S'O$. D'après la condition $\Sigma\tau^2$ min., admise par M. Airy, on conclura donc des mouvements propres donnés à la position de l'apex (ou de l'antiapex) en O'.

Si sans changer l'angle ASB, on rend plus petit l'angle $B'S'A'$, de telle manière que la bissectrice ne change pas de place, il arrivera qu'au moment où cet angle atteint 90° l'apex (antiapex), d'après les déterminations de M. Airy, sautera de O' en O'', où il restera pendant que l'angle $B'S'A'$ continue à diminuer. Si l'on avait laissé à l'angle $B'S'A'$ sa valeur primitive ($> 90°$) et qu'on eût de la même manière que précédemment, rendu de plus en plus aigu l'angle ASB, l'apex aurait passé de O' en O'''. Si alors on avait diminué à son tour l'angle $A'S'B'$, au moment où il aurait atteint 90°, l'apex (antiapex) aurait sauté de O''' en O.

La nature du problème n'a rien qui motive de pareils sauts [2]). Aussi d'après notre détermination, l'apex demeure-t-il à sa place quand ont

---

[1]) D'après ce qui a été dit au § 3, pour les étoiles situées en un même point du ciel, la condition (9) est équivalente à $\Sigma\tau = 0$.

[2]) Il y aurait encore bien d'autres cas à citer où la condition (18) conduirait à des modifications discontinues de l'apex pour des modifications continues des données.

lieu les modifications ici introduites. De plus il semble bien peu plausible d'admettre pour l'apex une des positions O', O'', O'''. Le lieu de l'apex, déterminé suivant les deux méthodes, ne coïncide que si les deux angles sont aigus.

2e *exemple* (voir fig. 4). Supposons que pour des étoiles dans la

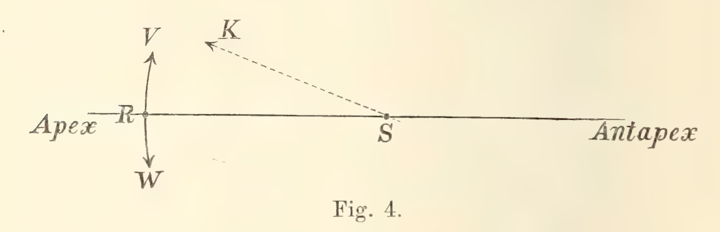


Fig. 4.

région S la direction vers l'apex soit déduite d'un grand nombre de mouvements propres, que, pour ne pas compliquer le raisonnement, nous supposerons tous directs. Ajoutons à présent une seule étoile dont le mouvement propre SK fasse un angle aigu avec la direction de l'apex (de sorte qu'il soit rétrograde).

On verra aisément que, en vertu de la condition $\Sigma\, \tau^2$ min. (Airy), la droite SK menée à l'apex se déplacera un peu dans le sens RV, tandis que la condition (10) réclame une rotation dans le sens RW.

12. *La condition* $\Sigma \left(\frac{h}{\rho} \sin \lambda - v\right)^2$ *est un minimum.*

Les équations de condition sont de la forme

$$(23) \quad \frac{h}{\rho} \sin \lambda = v.$$

Elles renferment les distances en général inconnues. C'est bien là l'objection la plus sérieuse qu'on puisse faire à l'emploi de ces équations. Elles semblent par là bien plus propres à renseigner, l'apex une fois connu, au sujet des parallaxes moyennes de certains groupes d'étoiles, qu'à concourir en quelque manière à déterminer la position de l'apex.

Dans les calculs faits suivant la méthode d'Airy, on a tâché par différents moyens d'éluder la difficulté provenant de ce que les distances sont inconnues.

Une des méthodes les plus communes (Stumpe, Porter, etc.) consiste à partager les étoiles en groupes, compris dans des limites plus ou moins larges suivant les mouvements propres, et à admettre ensuite pour les étoiles de chaque groupe une même distance au soleil. Si cette hypothèse est vraie en moyenne pour des nombres relativement grands d'étoiles en diverses régions du ciel, on pourra croire un moment que l'on saurait réellement déduire de l'ensemble des équations (23) une détermination exacte de dA, dB et la valeur moyenne de $\frac{h}{\rho}$ pour chaque groupe. On ne devra pas perdre de vue cependant que l'on a dans tous les cas introduit une nouvelle hypothèse, notamment que la parallaxe moyenne des étoiles, dont le mouvement propre est le même, est identique en diverses régions du ciel. S'il n'en est pas ainsi, la position de l'apex telle qu'on l'a déterminée sera en général inexacte.

Il y a toutefois une autre objection à faire à l'emploi des équations (23), quand on groupe les étoiles suivant leurs mouvements propres, et c'est là une objection péremptoire. C'est que les équations en question, pour des groupes d'étoiles compris dans des limites arbitrairement choisies du mouvement propre, et même quand ces étoiles sont très nombreuses, sont à coup sûr en général inexactes [1]).

Cela résulte du raisonnement communiqué dans les *Astron. Nachr.* N°. 3487, p. 100—102, auquel nous devons renvoyer. L'erreur commise est en général *différente*, pour des régions de λ différent, même quand le mouvement propre est le même.

Des déterminations telles que celles de Stumpe (*Astron. Nachr.* N°. 3000) et beaucoup d'autres, ne donnent donc pas seulement des valeurs complètement illusoires de la parallaxe séculaire des étoiles (comme j'ai déjà tâché de le démontrer dans les *Astron. Nachr.* N°. 3487); mais elles ne fixent pas même la position de l'apex d'une manière irréprochable. On peut même prévoir avec une certaine probabilité, que l'erreur doit varier systématiquement avec la valeur du mouvement propre, de manière que la progression trouvée par Stumpe dans la déclinaison de l'apex pour les divers groupes, n'a rien de trop étonnant.

D'autres auteurs, entre autres L. Struve, supposent pour les étoiles de *grandeur* déterminée des parallaxes déterminées. Dans ce cas la dernière difficulté, la plus importante, disparaît, mais la première reste. On

---

[1]) Même l'exclusion d'étoiles à mouvement propre très petit n'est pas permise.

peut l'exprimer comme suit: on admet que du moins la parallaxe moyenne des étoiles de grandeur déterminée est la même en toutes les régions du ciel. Pour la voie lactée et les régions environnantes, j'ai déjà tâché de démontrer antérieurement [1]) que cela n'est probablement pas le cas.

Résumant brièvement, la méthode d'Airy revient à déterminer les coördonnées de l'apex et le mouvement linéaire du soleil, de telle manière qu'il soit satisfait aux conditions (18) et (19).

La *première* condition ne renferme par les distances, mais dans ce cas, on n'a pas généralement pour les étoiles en une même région du ciel, $\Sigma \tau = 0$, ce qui cependant peut être considéré comme une toute première condition, posée par l'hypothèse H. La *deuxième* condition renferme les distances, qui sont en général inconnues. On est donc forcé d'introduire des hypothèses nouvelles, qui ne sont que plus ou moins probables, et peuvent exercer très facilement une influence nuisible sur les déterminations A et D. Il faudra surtout, quand on applique la méthode d'Airy dans sa forme usuelle, ou dans celle de la formule (23), rejeter absolument le groupement suivant la valeur du mouvement propre, attendu qu'on introduit alors implicitement des hypothèses qui ne sont certainement pas réalisées.

13. *Méthodes d'*Argelander.

Dans cette méthode chaque étoile donne une équation de condition de la forme

$$(24) \qquad p = 0 \qquad (\text{poids } \sin^2 \lambda_0).$$

On applique à l'ensemble la méthode des moindres carrés. En réalité, A et D sont donc déterminés par la condition

$$\Sigma\, p^2 \sin^2 \lambda_0 \text{ est un minimum,}$$

ce qui donne les conditions minimum

$$(26) \quad \begin{cases} \Sigma p \sin^2 \lambda_0 \dfrac{\partial \chi}{\partial A} = 0 \\[2ex] \Sigma p \sin^2 \lambda_0 \dfrac{\partial \chi}{\partial D} = 0. \end{cases}$$

[1]) *Versl. en Meded. der Akad. Amst.* Jan. 1893.

Pour une même région du ciel ces deux conditions se réduisent à une seule, savoir

$$(27) \quad \Sigma p = 0,$$

de manière qu'ici non plus ne se trouve satisfaite la condition (10), posée par l'hypothèse *II*.

La plus grave objection que l'on puisse faire à mon avis à la méthode d'ARGELANDER, est celle-ci que les mouvements propres *rétrogrades* ont une trop grande influence.

Supposons p. ex. que les mouvements propres μ_1 μ_2 μ_3 μ_4 (d'étoiles toutes situées en une même région du ciel), fassent avec la direction vers la position adoptée de l'antiapex des angles respectifs de $+20°$, $+10°$, $-10°$, $-20°$. Aussi longtemps que l'on ne connaît que ces mouvements propres, la direction vers l'antiapex que l'on a admise est la plus probable, aussi bien dans la méthode que je propose que dans celle d'ARGELANDER. Si l'on ajoute maintenant un mouvement propre μ_5, faisant avec la direction admise vers l'antiapex un angle de 170°, cette direction devra subir une correction de 34° d'après la méthode d'ARGELANDER, de 2°,1 seulement d'après la nôtre. On a du reste déjà fait remarquer depuis longtemps que la méthode d'ARGELANDER peut donner des modifications discontinues dans la position de l'apex, quand les mouvements propres varient d'une manière continue.

L'exemple suivant le démontrera d'une manière évidente.

On a en une région déterminée du ciel n étoiles dont le mouvement propre a absolument la même direction. On admet cette direction commune comme la direction approchée vers l'antiapex. Ajoutant une étoile qui fait avec cette direction l'angle

$$p_0 = 180 - \omega,$$

dans lequel ω est très petit, puis négligeant cet ω, il suivra de (27) que la direction vers l'antiapex doit subir une correction de

$$-\frac{180°}{n+1}.$$

Mais si pour l'étoile ajoutée on avait eu

$$p_0 = 180 + \omega = -(180 - \omega),$$

on aurait dû apporter une correction de

$$+\frac{180}{n+1},$$

soit donc un saut de $\frac{360°}{n+1}$.

Il n'y a encore rien dans la nature du problème qui justifie un pareil saut. Aussi ne le rencontre-t-on pas dans notre solution.

14. *Méthode de* KOBOLD (*Bessel*).

Je ne dirai que peu de mots sur cette méthode, attendu que M. KOBOLD lui-même dit clairement qu'elle n'est pas établie sur l'hypothèse *H*.

L'auteur détermine l'apex du mouvement solaire de telle sorte que le grand cercle, dont l'apex est le pôle, se rapproche autant que possible des pôles de tous les mouvements propres.

Pour y arriver, il pose

$$\Sigma \cos^2 Q \text{ minimum},$$

Q représentant la distance du pôle d'un mouvement propre à l'apex. Exprimée en les grandeurs dont nous nous servons, cette condition devient

$$(28) \quad \Sigma \sin^2 \lambda \sin^2 p \text{ minimum.}$$

condition qui se réalise quand pour chaque étoile on pose l'équation de condition

$$(29) \quad \sin \lambda \sin p = 0,$$

et résout alors l'ensemble des équations par la méthode des moindres carrés.

On ne saurait faire l'épreuve de cette méthode au moyen de la condition (10). Il y a en effet cette particularité que, tandis que dans les autres méthodes, on ne peut, des étoiles en une seule région du ciel, déduire qu'une *direction* dans laquelle l'apex doit être situé, dans la méthode de KOBOLD au contraire on en déduit une détermination *complète* de la position de l'apex. Cette position ne diffère pas de celle du

groupe d'étoiles lui-même. Dans le choix de la position cherchée, chaque région du ciel vote en quelque sorte pour elle même. Toute droite passant par cette région passe aussi par l'apex, de manière qu'il est à la fois oui et non satisfait à la condition (10).

A cette particularité de la méthode on peut en ajouter une autre qui se rencontre aussi bien chez des étoiles en une même région que chez celles en tous les points du ciel. C'est que l'on peut, pour un nombre arbitraire d'étoiles, substituer à la direction de leur mouvement une direction diamétralement opposée, sans modifier en aucune manière les coördonnées de l'apex. Ces deux particularités réunies me semblent suffire à exclure cette méthode, pour *déterminer la direction du mouvement solaire.*

15. *Calcul abrégé.*

C'est une pratique très généralement répandue d'abréger les calculs nécessaires à la détermination des coördonnées de l'apex, en prenant la moyenne des mouvements propres d'un nombre plus ou moins grand d'étoiles très voisines. Je montrerai que les résultats obtenus en procédant ainsi, dans les diverses méthodes, se rapprocheront en général du résultat donné par celle que je propose ici. Bien loin d'avoir souffert plus ou moins de ces opérations abrégées, les résultats ont donc dû acquérir une exactitude notablement plus grande.

On ne doit pas oublier cependant que dans toutes les méthodes, sauf dans la mienne, on sacrifie, au moins en partie, le principe.

La démonstration sera fournie de la manière la plus commode en écrivant d'une manière semblable pour les diverses méthodes les équations de condition et les équations normales qui en découlent. C'est ce qui sera fait ci-dessous.

*a. Méthode d'*AIRY (modifiée comme ci-dessus).

Je ne tiendrai pas compte de la condition (19), attendu que c'est la seule qui dépende des distances.

Puisque l'on a

$$\tau = \tau_0 + \left(\frac{\partial \tau}{\partial A}\right)_0 dA + \left(\frac{\partial \tau}{\partial D}\right)_0 dD = \tau_0 + v_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 dA + v_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0 dD,$$

les équations (16) prennent la forme

$$(30) \quad v_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)_0 dA + v_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)_0 dD = -\tau_0,$$

lesquelles, traitées par la méthode des moindres carrés, conduisent aux équations normales

$$(31)\begin{cases}\left[v_0^2\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0^2\right]dA+\left[v_0^2\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0\right]dD=-\left[\tau_0\, v_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0\right]\\ \left[v_0^2\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0\right]dA+\left[v_0^2\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0^2\right]dD=-\left[\tau_0\, v_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0\right]\end{cases}$$

Ces équations sont naturellement identiques aux équations (18), quand dans celles-ci on considère les grandeurs $\frac{\tau_0}{v_0}$ comme de l'ordre dA et dD.

b. Méthode d' ARGELANDER.

Ramenant à l'unité de poids on écrira les équations (24) comme suit:

$$(32)\quad p\, sin\,\lambda_0=0,$$

ou bien, posant

$$p=p_0+\left(\frac{\partial p}{\partial A}\right)_0 dA+\left(\frac{\partial p}{\partial D}\right)_0 dD=p_0+\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0 dA+\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0 dD$$

$$(33)\quad sin\,\lambda_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0 dA+sin\,\lambda_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0 dD=-p_0\, sin\,\lambda_0,$$

on sera conduit aux équations normales suivantes:

$$(34)\begin{cases}\left[sin^2\lambda_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0^2\right]dA+\left[sin^2\lambda_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0\right]dD=\\ \qquad=-\left[sin^2\lambda_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0 p_0\right]\\ \left[sin^2\lambda_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0\right]dD+\left[sin^2\lambda_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0^2\right]dD=\\ \qquad=-\left[sin^2\lambda_0\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0 p_0\right]\end{cases}$$

qui sont identiques à (26), si l'on considère les p comme quantités de l'ordre dA et dD.

c. Méthode de KOBOLD.

Posant

$$sin\,\lambda = sin\,\lambda_0 + cos\,\lambda_0 \left(\frac{\partial\lambda}{\partial A}\right)_0 dA + cos\,\lambda_0 \left(\frac{\partial\lambda}{\partial D}\right)_0 dD$$

$$sin\,p = sin\,p_0 + cos\,p_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0 dA + cos\,p_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0 dD,$$

les équations de condition (29) prennent la forme:

$$(35)\quad \left\{ cos\,\lambda_0\, sin\,p_0 \left(\frac{\partial\lambda}{\partial A}\right)_0 + sin\,\lambda_0\, cos\,p_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0 \right\} dA +$$
$$+ \left\{ cos\,\lambda_0\, sin\,p_0 \left(\frac{\partial\lambda}{\partial D}\right)_0 + sin\,\lambda_0\, cos\,p_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0 \right\} dD = -sin\,\lambda_0\, sin\,p_0,$$

d'où l'on tire les équations normales:

$$(36)\quad \begin{cases} \left[\left\{ cos\,\lambda_0\, sin\,p_0 \left(\frac{\partial\lambda}{\partial A}\right)_0 + sin\,\lambda_0\, cos\,p_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0 \right\}^2\right] dA + \\ + \left[\left\{ cos\,\lambda_0\, sin\,p_0 \left(\frac{\partial\lambda}{\partial A}\right)_0 + sin\,\lambda_0\, cos\,p_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0 \right\} \right. \\ \qquad \left. \left\{ cos\,\lambda_0\, sin\,p_0 \left(\frac{\partial\lambda}{\partial D}\right)_0 + sin\,\lambda_0\, cos\,p_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0 \right\}\right] dD \\ = -\left[\left\{ cos\,\lambda_0\, sin\,p_0 \left(\frac{\partial\lambda}{\partial A}\right)_0 + sin\,\lambda_0\, cos\,p_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0 \right\} sin\,\lambda_0\, sin\,p_0\right] \\ \left[\left\{ cos\,\lambda_0\, sin\,p_0 \left(\frac{\partial\lambda}{\partial A}\right)_0 + sin\,\lambda_0\, cos\,p_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)_0 \right\} \right. \\ \qquad \left. \left\{ cos\,\lambda_0\, sin\,p_0 \left(\frac{\partial\lambda}{\partial D}\right)_0 + sin\,\lambda_0\, cos\,p_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0 \right\}\right] dA + \\ + \left[\left\{ cos\,\lambda_0\, sin\,p_0 \left(\frac{\partial\lambda}{\partial D}\right)_0 + sin\,\lambda_0\, cos\,p_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0 \right\}^2\right] dD \\ = -\left[\left\{ cos\,\lambda_0\, sin\,p_0 \left(\frac{\partial\lambda}{\partial D}\right)_0 + sin\,\lambda_0\, cos\,p_0 \left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)_0 \right\} sin\,\lambda_0\, sin\,p_0\right] \end{cases}$$

Admettons à présent, ainsi que nous l'avons supposé ci-dessus, que l'on prenne la moyenne des mouvements propres des étoiles très voisines, et que l'on opère ensuite avec ces moyennes comme si c'étaient des mouvements propres réels. Le résultat de ces opérations sur un grand nombre de mouvements sera naturellement celui-ci que le mouvement propre particulier, lequel a lieu dans toutes sortes de directions différentes, sera

éliminé en grande partie, et que le mouvement propre moyen trouvé pourra représenter d'une manière assez approchée, le mouvement parallactique moyen pour la région considérée.

Mettons, pour les distinguer, un trait au-dessus des valeurs formées en prenant les moyennes, on aura alors évidemment, avec un degré d'approximation plus ou moins grand, et pour les diverses régions du ciel (équ. (8)):

$$\bar{\upsilon} = \overline{\frac{h}{\rho} \sin \lambda} \qquad \bar{\tau} = 0$$

et par conséquent

$$tg\, p = \frac{\bar{\tau}}{\bar{\upsilon}} = 0.$$

Ne prenons maintenant d'abord rien que des zones où λ est constant, et admettons encore que la parallaxe séculaire moyenne $\frac{h}{\rho}$ pour les étoiles en diverses régions du ciel soit sensiblement la même. On verra sans peine que l'effet de prendre les moyennes, pour différentes régions d'une pareille zone où λ_0 est constant, consiste en ce que les différentes valeurs de $\bar{\upsilon}$ seront approximativement égales. D'autre part, pour une pareille zone, comme d'ailleurs pour le ciel entier, les valeurs de $\bar{\tau}$ et $\bar{p}$ deviennent *petites*.

Commençons donc par poser dans les équations (31) d'Airy:

$$(37) \quad \begin{cases} \lambda_0 = \text{constante} \\ \upsilon_0 = \bar{\upsilon} = \text{constante} \\ \tau_0 = \bar{\tau} \end{cases}$$

il vient

$$\bar{\upsilon}^2 \left[\overline{\left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)^2}\right] dA + \bar{\upsilon}^2 \left[\overline{\left(\frac{\partial \chi}{\partial A}\right)\left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)}\right] dD = - \bar{\upsilon} \left[\overline{\tau \frac{\partial \chi}{\partial A}}\right]$$

$$\bar{\upsilon}^2 \left[\overline{\frac{\partial \chi}{\partial A}\, \frac{\partial \chi}{\partial D}}\right] dA + \bar{\upsilon}^2 \left[\overline{\left(\frac{\partial \chi}{\partial D}\right)^2}\right] dD = - \bar{\upsilon} \left[\overline{\tau \frac{\partial \chi}{\partial D}}\right]$$

Ces équations sont identiquement les mêmes que celles en lesquelles

se transforment les équations (14b), résultant de notre méthode, quand nous y introduisons également les valeurs (37).

Les zones de même λ donneront donc approximativement les mêmes résultats suivant les deux méthodes. La combinaison de toutes ces solutions particulières ne conduira donc certainement pas à des résultats très divergents.

On est en droit d'attendre une concordance encore plus grande entre les résultats de la méthode d'ARGELANDER et ceux de la deuxième forme de méthode que nous avons proposée, quand, en prenant les moyennes, on aura d'abord donné à tous les angles p une faible grandeur.

En effet, si nous négligeons les grandeurs de l'ordre

$$p^2 dA \ , \ p^2 dD \ , \ p^3$$

nous pourrons poser, dans le deuxième membre des équations (34), $p_0 = sin\, p_0$, de telle sorte que ces équations, quand nous considérons ici aussi une zone de λ_0 constant, deviennent:

$$sin^2\lambda_0 \left[\overline{\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)^2}\right] dA + sin^2\lambda_0 \left[\overline{\frac{\partial\chi}{\partial A}\frac{\partial\chi}{\partial D}}\right] dD = -\, sin^2\lambda_0 \left[\overline{sin\, p}\,\overline{\frac{\partial\chi}{\partial A}}\right]$$

$$sin^2\lambda_0 \left[\overline{\frac{\partial\chi}{\partial A}}\,\overline{\frac{\partial\chi}{\partial D}}\right] dA + sin^2\lambda_0 \left[\overline{\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)}^2\right] dD = -\, sin^2\lambda_0 \left[\overline{sin\, p}\,\overline{\frac{\partial\chi}{\partial D}}\right]$$

équations qui sont identiques à (15b), quand on y fait les mêmes hypothèses. On trouve donc ici aussi que des zones de même λ_0, traitées par les deux méthodes, conduiront approximativement au même résultat. Or ce qui est vrai de chacune des zones séparément doit l'être également, d'une manière approchée, des résultats finaux.

Pour la méthode de KOBOLD, le degré d'approximation sera de nouveau moindre. En effet, nous devons ici négliger des termes de l'ordre

$$p\, dA, \quad p\, dD, \quad p^2,$$

pour arriver au but désiré.

Les équations (36) prendront la forme

$$2\, sin^2\lambda_0 \left[\overline{\left(\frac{\partial\chi}{\partial A}\right)}^2\right] dA + 2\, sin^2\lambda_0 \left[\overline{\frac{\partial\chi}{\partial A}}\,\overline{\frac{\partial\chi}{\partial D}}\right] dD = -\,2\, sin^2\lambda_0 \left[\overline{sin\, p}\,\overline{\frac{\partial\chi}{\partial A}}\right]$$

$$2\, sin^2\lambda_0 \left[\overline{\frac{\partial\chi}{\partial A}}\,\overline{\frac{\partial\chi}{\partial D}}\right] dA + 2\, sin^2\lambda_0 \left[\overline{\left(\frac{\partial\chi}{\partial D}\right)}^2\right] dD = -\,2\, sin^2\lambda_0 \left[\overline{sin\, p}\,\overline{\frac{\partial\chi}{\partial D}}\right]$$

Elles sont encore identiques à nos équations (15*b*), quand nous y faisons les mêmes hypothèses. Or puisque les zones de même λ donneront donc, d'après les deux méthodes, des résultats sensiblement identiques, nous devrons encore ici arriver à des résultats finaux à peu près les mêmes.

Les calculs de M. Kobold (*Astr. Nachr.* N°. 3592) viennent confirmer cette conclusion. La solution qu'il trouve, en se servant des mouvements propres *moyens*, est la seule qui soit quelque peu d'accord avec ce qu'ont trouvé d'autres auteurs par d'autres méthodes, mais en prenant également les moyennes.

M. Kobold	trouve	$A = 262°,8$	$D = +16°,5$
M. L. Struve	„	$A = 273°,3$	$D = +27°,3.$

D'après tout ce qui précède, la conclusion est claire. Ce qui rend surtout inacceptables les méthodes jusqu'ici en usage pour déterminer la direction du mouvement solaire, c'est que l'on a traité comme des quantités de faible valeur des quantités qui ne le sont pas réellement [1].

16. *Valeur des quotients différentiels employés.*

Pour les divers quotients différentiels, employés dans les équations précédentes, on fera usage des formules suivantes, faciles à déduire. (Voir pour l'explication des lettres la fig. 2).

$$\frac{\partial \chi}{\partial A} = -\frac{\cos D \cos O}{\sin \lambda}$$

$$\frac{\partial \chi}{\partial D} = \frac{\cos \delta \sin \chi}{\cos D \sin \lambda} = \frac{\sin O}{\sin \lambda}$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial A} = -\cos \delta \sin \chi$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial D} = -\cos O$$

[1]) Je conclus d'une phrase de M. Newcomb qu'il est lui aussi porté à attribuer le résultat discordant de M. Kobold à la raison donnée ci-dessus. Du reste dans la méthode d'Airy (forme 18) on ne voit pas, pour les mouvements *rétrogrades*, pourquoi les petites valeurs de τ seraient nécessairement plus probables que les grandes. La méthode d'Argelander implique justement le contraire.

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial A^2} = -\frac{\cos D \cos \delta}{\sin^2 \lambda} (\sin \chi \cos O \cos \lambda + \cos \chi \sin O)$$

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial A \partial D} = \frac{\cos \delta}{\sin^2 \lambda} (\sin \chi \sin O \cos \lambda - \cos \chi \cos O)$$

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial D^2} = \frac{2 \cos \lambda}{\sin^2 \lambda} \sin O \cos O$$

où l'on calculera χ, λ et O au moyen des autres formules qui suivent:

$$\sin \lambda \sin \chi = \sin (\alpha - A) \cos D$$

$$\sin \lambda \cos \chi = \cos (\alpha - A) \cos D \sin \delta - \sin D \cos \delta$$

$$\sin \lambda \sin O = \sin (\alpha - A) \cos \delta$$

$$\sin \lambda \cos O = - \cos (\alpha - A) \cos \delta \sin D + \sin \delta \cos D.$$

SUR LA FORMATION ET LES MÉTAMORPHOSES DES CRISTAUX MIXTES DE NITRATE DE POTASSIUM ET DE NITRATE DE THALLIUM

PAR

C. VAN EYK.

Le présent travail a été entrepris sur les conseils de M. le professeur Bakhuis Roozeboom, qui désirait voir rassembler des matériaux, propres à mettre à l'épreuve ses considérations théoriques sur la formation et les transformations des cristaux mixtes. Ces considérations ont été développées dans le tome précédent des *Archives Néerlandaises*. pp. 414 ssv.

Le premier exemple choisi fut le système $KNO_3 + TlNO_3$.

Fock [1]) a obtenu des cristaux mixtes de ces sels à 25°. Des expériences sur la solidification des mélanges salins fondus n'ont toutefois pas été entreprises jusqu'à présent; on ignorait même la forme cristalline affectée par le nitrate de thallium.

---

§ 1. Formation de cristaux mixtes aux dépens des mélanges en fusion.

Le KNO_3 employé fut obtenu à l'état de pureté par recristallisation répétée; le $TlNO_3$ par dissolution de Tl pur, acheté chez Merck, dans l'HNO_3 dilué, et évaporation à siccité. L'excès d'acide fut chassé à 110°; puis le sel soumis à une cristallisation nouvelle. La pureté fut

---

[1]) *Zeitschr. f. Kristallogr. und Mineralogie*, Bd. 4, p. 363.

démontrée par l'absence qualitative de métaux étrangers, et par la constance du point de solidification.

Des mélanges de $TlNO_3$ et KNO_3, renfermant de 0 mol. % jusque 100 mol. % $TlNO_3$, servirent à l'observation de la température de solidification, c'est à dire de la température à laquelle les premiers cristaux mixtes commencent à se déposer, et si possible, aussi la température à laquelle la solidification est complète.

Comme le point de solidification du KNO_3 est fortement abaissé par l'addition de $TlNO_3$, il suffisait d'un bain d'huile, sauf pour la détermination relative au KNO_3 lui-même.

Je pus, au moyen de l'huile de la fabrique de Delft, et sans que la couleur du liquide devînt trop foncée, atteindre une température de 325°.

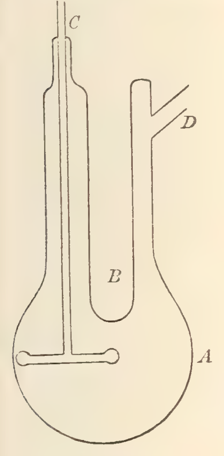


Fig. 1.

Afin d'éviter les vapeurs d'huile, je fis usage de l'appareil suivant (fig. 1).

Dans un récipient de verre (rempli d'huile) est enfermée une éprouvette B et une tube C, livrant passage à un agitateur. Ce dernier est relié à une turbine de Raabe. En D il y a un orifice servant au remplissage de l'appareil.

Pour déterminer la température de solidification, j'introduisis dans le tube B une deuxième éprouvette, s'y adaptant exactement, et remplie du mélange salin. Je chauffai jusqu'à ce que toute la masse fût fondue, et laissai, tout en agitant au moyen du thermomètre, la température du bain s'abaisser lentement. Ainsi furent observés le début et les phases successives de la solidification; et cette manière d'opérer, même au-delà de 300°, ne fut aucunement rendue désagréable par le dégagement de vapeurs d'huile.

Le thermomètre dont je fis usage était divisé en $^1/_5$ de degré et étalonné par comparaison avec un thermomètre normal.

Mol. % KNO_3	Début de la solidification.	Fin de la solidification.
0	206,1°	205°
11,4	197	190
22,4	188	182
32,4	191,8	182

Mol. % KNO_3	Début de la solidification.	Fin de la solidification.
39,4	217,5	182
49,2	242	219
63,5	270,5	—
75	292,5	270
88	317	307
100	339	—

Dans aucune de ces expériences je n'observai de surfusion.

On aura un meilleur aperçu des phénomènes en examinant la représentation graphique fig. 8. Sur l'axe horizontal sont portées les concentrations de 100 % KNO_3 jusque 100 % $TlNO_3$; sur l'axe vertical sont portées les températures. Les points initiaux de la solidification sont représentés par les courbes AC et BC. Il convenait ensuite de déterminer la composition des cristaux mixtes, qui se déposent lors de la solidification. Comme il se montra bientôt que la composition des C_S et C_L [1]) était fort différente, il importait de faire en sorte qu'il ne se déposât qu'une quantité très restreinte de ces cristaux.

La méthode que j'ai suivie pour obtenir les cristaux mixtes aussi exempts que possible d'eaux-mères adhérentes, est celle-ci:

La température du bain fut réglée de manière qu'il se déposât de 0,6 à 0,8 gr. de cristaux par 40 à 50 gr. de mélange en fusion. Les cristaux furent isolés au moyen de l'appareil suivant (fig. 2).

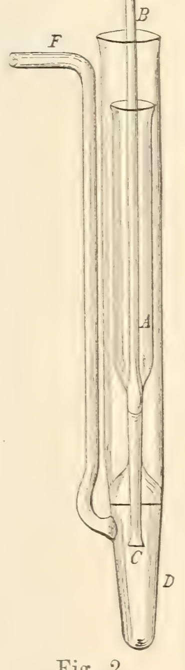


Fig. 2.

Le tube A, dans lequel fut opérée la fusion du mélange salin, est conique vers le bas et fermé au moyen d'un bouchon rodé. Quand la température a été réglée de manière qu'il se soit déposé une quantité suffisante de cristaux, on enlève le bouchon B (qui est partiellement rempli de mercure et reste donc, par son propre poids, hermétiquement en place pendant la fusion). La matière fondue descend alors vers le bas, tandis que les cristaux sont retenus en C par de la toile de platine.

Au tube A est soudé un bouchon rodé, s'adaptant au récipient D,

[1]) C_L est la concentration du liquide, C_S celle du mélange solide.

dans lequel on recueille la matière fondue. Une trompe à air, adaptée en F au tube latéral du récipient D, sert à enlever par succion les eaux-mères adhérentes aux cristaux.

Pour empêcher que l'huile du bain ne soit également aspirée, D fait saillie au-dessus du bain. La forme conique présente l'avantage que le mélange, une fois solidifié, se détache facilement des parois. Le tube dans lequel les cristaux sont débarrassés des eaux-mères est également conique, afin que la masse cristalline, après enlèvement de la toile de platine, puisse être extraite par l'orifice supérieur.

La portion moyenne des masses cristallines purgées d'eaux-mères fut soumise à l'analyse. S'il était resté encore un peu de ces eaux-mères elles se seraient rencontrées dans la portion inférieure. Toutefois la portion supérieure a été également enlevée, et ceci pour la raison suivante. Les cristaux qui se sont déposés des 10 à 50 gr. de matière en fusion sont rapidement aspirés dans l'entonnoir. La petite quantité de mélange fondu qui recouvre encore les cristaux peut déposer des cristaux de composition différente.

Avant l'enlèvement des eaux-mères, un échantillon du mélange fondu fut pris au moyen d'une pipette, pour en déterminer la composition.

La teneur en $TlNO_3$ fut déterminée de la manière suivante: A la solution chaude des cristaux fut ajoutée une solution de KI; le TlI précipité, d'abord rouge et finement divisé, devint jaune et grumeleux par une ébullition d'environ cinq minutes. Le précipité fut desséché à 110° jusqu'à poids constant, puis pesé.

La teneur en $TlNO_3$, déterminée par cette méthode dans environ 0,3 gr. de matière, donna dans deux cas respectivement 100,0 % et 99,7 %.

Le tableau suivant donne la relation entre C_S et C_L.

Mol. KNO_3 % dans le mélange fondu.	Mol. KNO_3 % dans les cristaux.
88	91,5
75	82,3
65,5	74
50	63,5
38	55
32,5	52
20,5	15,5
7,5	5.

La représentation graphique donne encore ici un meilleur aperçu des phénomènes. Les températures, auxquelles se sont formés des cristaux mixtes de la deuxième série, se trouvent sur les courbes *AC* et *BC* (fig. 8) au moyen des nombres de la première colonne. On y porte alors les nombres de la deuxième colonne, qui forment ensemble les courbes *AD* et *BE*. Par ce procédé, les valeurs coëxistantes de C_S et C_L sont rassemblées avec les températures de solidification en un même graphique. Nous avons donc ici un premier exemple du type de solidification V de M. Bakhuis Roozeboom [1]). On voit dans la figure que du côté du KNO_3 la phase solide renferme plus de KNO_3 que le liquide; de même, du côté de $TlNO_3$ plus de $TlNO_3$.

La loi trouvée par M. Bakhuis Roozeboom pour les relations entre les concentrations respectives du mélange liquide et du mélange solide [2]) trouve donc ici aussi sa confirmation.

Continuant à refroidir, on verra par le dépôt continuel de cristaux mixtes la composition du mélange fondu restant se déplacer de plus en plus vers le point *C*.

Au-dessous de cette température, les deux courbes ne peuvent être prolongées davantage, attendu que chaque liquide serait sursaturé relativement aux cristaux mixtes de l'autre type. Quand il n'y a pas sursaturation, le refroidissement ultérieur finit par solidifier le liquide *C* en un conglomérat de cristaux mixtes des compositions *D* et *E*.

La position exacte du point de solidification minimum *C* a été déterminée comme suit. La température, d'après le tableau de la page 119, est 182°. Si l'on refroidit lentement un mélange en fusion, dont la concentration ne diffère pas beaucoup de celle du point *C*, il se déposera des cristaux, et la concentration subira des modifications successives, jusqu'à ce qu'elle ait atteint la valeur qu'elle a au point *C*. Plus tard il se dépose des cristaux mixtes de la concentration *D*, et de la concentration *E*. Il faudra observer attentivement ce moment, attendu que l'un des types (renfermant plus de $TlNO_3$) est plus lourd que le mélange fondu, l'autre plus léger.

---

[1]) *Arch. Néerl.*, Sér. II, T. III. p. 434. Le travail de M. Cady (*Journ. phys. Chem.*, vol, 3, p. 127) donne un deuxième exemple de ce type de solidification. Mon mémoire avait toutefois déjà été présenté comme thèse de doctorat en décembre 1898, et un extrait communiqué le 4 janvier suivant à l'Académie d'Amsterdam.

[2]) l. c. p. 419.

Quand ce moment est arrivé la matière en fusion a la composition du point C. Nous enlevons alors la matière liquéfiée à la trompe et en déterminons le point de solidification.

Pour démontrer que ce point est réellement le point d'intersection des courbes de fusion AC et BC, où le mélange se solidifie totalement sinon d'une manière homogène, j'ai analysé outre le liquide la masse cristalline qui s'en dépose. Ils avaient l'un et l'autre même composition.

Analyse du liquide 31,2 % KNO_3
" des cristaux 31,4 % KNO_3.

L'analyse des cristaux ne fournit que la composition totale du conglomérat de cristaux mixtes E et D. Leur composition spéciale ne peut être graphiquement déduite que par le prolongement des courbes AD et BE jusqu'au contact d'une ligne horizontale, au point correspondant à la température de 182°.

Nous trouvons ainsi pour D 20 % KNO_3 et pour E 50 % KNO_3, exprimé en molécules. On pourrait croire que la détermination exacte de cette limite pourrait se faire en observant les concentrations extrêmes, auxquelles le point de solidification finale est encore 182° (voir B. ROOZEBOOM l. c. p. 435); mais on n'y réussit qu'à condition que peu de cristaux se déposent, avant que le mélange fondu ait atteint le point C. La chose est donc plus aisément réalisable pour le point D que pour le point E, où la différence verticale entre les deux courbes de solidification est si considérable. C'est ce que l'on a pu constater en effet, lors des déterminations communiquées dans le tableau de la page 120. Une séparation des deux sortes de cristaux mixtes du conglomérat est impossible. Si en effet, d'après RETGERS, chez les mélanges solides les densités ne subissent pas de modification, on aurait pour les cristaux D et E: 4,57 et 5,24. Il n'y a pas de liquide qui permette de les séparer. D'ailleurs, nous verrons ultérieurement que des conglomérats solidifiés sont des mélanges intimes, très rebelles à toute scission.

Nous devrons donc bien nous contenter de déterminer graphiquement la position exacte des points D et E.

Discussion de la courbe de solidification.

Nous allons maintenant considérer en détail le trajet de la courbe de

solidification, telle qu'on peut la déduire des courbes C_S et C_L. Nous examinerons en outre jusqu'à quel point elle concorde avec les observations (voir la fig. 3).

Soit un mélange salin fondu de concentration déterminée c, à une température donnée par le point p. Abaissons la température; tout restera à l'état de fusion jusqu'à la température du point de solidification r_1, attendu qu'il se dépose des cristaux mixtes r_2. Si nous pouvions maintenir le mélange salin à l'état de surfusion p. ex. jusqu'en t_1, la matière se séparerait en cristaux mixtes s_2 et une masse encore liquéfiée s_1. Si nous pouvions encore abaisser la température davantage, jusqu'en t_2, la matière se séparerait en u_1 et u_2. A la température t_3 elle se prendrait au point v en une masse homogène. De pareilles transformations toutefois seront exceptionnelles et ne se sont pas produites dans cet exemple, attendu qu'il n'y a que peu ou point de surfusion. Si celle-ci ne se produit pas, qu'arrivera-t-il, quand à la température t se déposent des cristaux mixtes r_2, et que nous abaissons la température jusque t_1? Il y a alors deux hypothèses possibles.

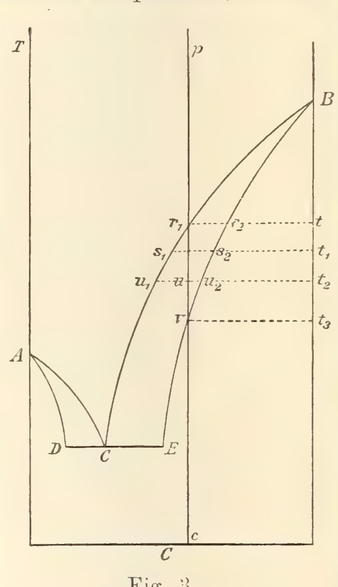


Fig. 3.

Si les transformations des phases liquide et solide, nécessaires pour maintenir le nouvel état d'équilibre à basse température, s'accomplissent avec une rapidité suffisante, il faudra p. ex. que, la température s'abaissant de t jusque t_1, la phase liquide r_1 et la phase solide r_2 se transforment respectivement en s_1 liquide et s_2 solide. La température s'abaissant encore jusque t_2, on verra $s_1 + s_2$ se transformer en $u_1 + u_2$. Plus la température descend et plus diminue le rapport de quantité de la phase liquide à la phase solide. A la température t_3, le mélange $u_2 + u_1$ se sera transformé en la phase solide v. Le processus qui s'accomplit consiste donc en une solidification continue accompagnée d'une modification continue de la composition de la phase solide. Les cristaux formés en premier lieu doivent se transformer continuellement en d'autres de composition différente.

On pourrait à première vue trouver improbable qu'une transformation pareille dans l'état solide se réalise avec une amplitude et une rapidité suffisantes pour conduire à un état d'équilibre définitif.

Cependant on peut se figurer que la métamorphose des cristaux mixtes s'opère par le concours de la matière fondue. Si $r_1 + r_2$ continuaient d'exister jusqu'à la température t_1, il en résulterait que r_1 serait sursaturé relativement à s_2 et se décomposerait en $s_2 + s_1$. Or, dans le mélange fondu s_1, il serait impossible que r_2 se conserve, il s'y dissoudrait et tendrait à ramener le liquide à la composition r_1. Ceci entraînerait un nouveau dépôt de s_2, etc.

Une transformation rapide des cristaux mixtes ne semble donc pas exclue. Si elle était incomplète, le résultat des phénomènes sera aisément saisi, en supposant un instant impossibles toutes les modifications des cristaux mixtes. Dans ce cas, s'il se dépose à la température t des cristaux mixtes r_2, ces cristaux persisteront quand la température s'abaisse, et la concentration du mélange en fusion se modifiera. A mesure que la température continue de s'abaisser, le nouveau liquide déposera également des cristaux mixtes, qui eux non plus ne disparaîtront pas, et il en résultera une nouvelle modification de la concentration du liquide.

Ainsi, à mesure qu'on continue de refroidir, la composition du mélange en fusion parcourra dans le graphique toute la courbe jusqu'au point C, où la dernière portion du liquide se solidifie.

Nous aurions donc dans ce cas des cristaux mixtes de toute concentration, depuis r_2 jusque E, les uns à côté des autres.

Il est probable que, dans la pratique, on trouvera un état de choses intermédiaire entre les deux extrêmes.

C'est ce que j'ai observé en effet. Dans le tableau de la p. 119, nous avons, outre la température initiale, également noté les températures auxquelles le mélange était complètement solidifié. Nous avons pris pour point final l'instant où le thermomètre ne se laissait plus déplacer dans la masse cristalline. On observe qu'à ce moment le tout est à peu près solidifié; mais le moment où les moindres traces de liquide ont disparu ne se laisse pas exactement déterminer par cette méthode. Dans la représentation graphique (fig. 8), nous remarquons qu'un mélange de 75 % KNO_3 devrait être complètement solidifié à 275°, tandis que j'ai observé comme point final 270°. De même, on trouve pour 11,4 % KNO_3, 190°, mais la courbe ferait prévoir 193°. Ceci indique un retard dans les métamorphoses des cristaux. Plus tard (voir p. 141),

l'examen microscopique a rendu probable, d'abord que de faibles traces de matière en fusion se maintiennent jusqu'à la température du point de solidification le plus bas (point C dans la fig. 8), d'autre part, — tout au moins quand la teneur en $TlNO_3$ est forte — que la transformation des cristaux mixtes formés en premier lieu ne subit guère de retard.

Inversément, on pourrait à présent se demander ce qui arrivera si, partant de cristaux mixtes de concentration déterminée, nous élevons la température.

Les cristaux mixtes de concentration c restent inaltérés jusqu'au point r; si maintenant on élève la température jusque t_2, leur composition est exprimée par le point u, et par suite ils se décomposent en la phase liquide u_1 et la phase solide u_2.

A la température t tout sera devenu liquide. D'accord avec ceci, on a observé à diverses reprises, que la fusion des cristaux, même de ceux qui s'étaient déposés à température constante, s'étendait sur un intervalle de température considérable. D'où il résulte que des cristaux qui se sont déposés d'un mélange fondu, ne peuvent être débarrassés des eaux-mères par une fusion nouvelle.

---

§ 2. Température de transformation chez les KNO_3 et $TlNO_3$ purs.

Pour déterminer les températures de transformation chez les corps homogènes, on peut appliquer diverses méthodes:

a. Méthode thermométrique. Dans cette méthode on observe les retards dans l'élévation ou abaissement de température.

b. Méthode optique. On observe les modifications des propriétés optiques.

c. Méthode dilatométrique. On fait usage du changement de volume, comme critérium de la transformation.

d. Méthode d'identité. On détermine la température, à laquelle la solubilité, la tension de vapeur, le potentiel, etc. sont devenus égaux pour les deux états.

Toutes ces méthodes ne sont applicables pour la détermination des températures de transformation des mélanges solides que dans certaines conditions. Ce sont surtout les méthodes thermométrique et optique qui

se montrèrent très bonnes pour $KNO_3 + TlNO_3$. Aussi les ai-je tout d'abord mises à l'épreuve au moyen des substances pures.

Bellati et Lussana [1]), dans leurs expériences, ont appliqué comme suit la méthode thermométrique:

Dans une éprouvette de 52 mm. de longueur et 7 mm. de diamètre on fait fondre 2—3 gr. du mélange salin. Quand la masse en fusion est en train de se solidifier, on enfonce dans le centre une baguette de verre; après solidification, il est facile de retirer cette baguette. Dans le vide ainsi produit on verse une goutte de mercure, ce qui donne un bon contact entre le sel et le thermomètre qu'on plonge dans le sel.

L'éprouvette renfermant le mélange salin et le thermomètre sont introduits dans un bain de vapeur, d'un liquide bouillant environ 10° plus haut que la température du point de transformation.

Quand la température s'élève régulièrement on observe au point de transformation un retard, parfois même un léger abaissement.

Les mêmes observations ont été faites par Bellati et Lussana pendant qu'on abaisse la température. On commence par chauffer le mélange salin jusqu'environ 10° au-dessus de la température de transformation; on observe ensuite l'abaissement de température, quand on plonge l'éprouvette dans un bain de vapeur de température plus basse.

M. Rothmund [2]) ne produit pas le contact entre la substance et le thermomètre par une goutte de mercure; il pulvérise la substance dont il s'agit de déterminer le point de transformation, la mélange avec un liquide, et y introduit le thermomètre. J'ai fait usage des deux méthodes.

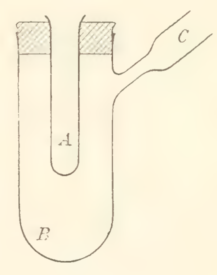


Fig. 4.

Dans une grande éprouvette B (fig. 4), munie d'un appareil à reflux, en C, je fais bouillir un liquide. L'éprouvette est fermée d'un bouchon, traversé par une autre petite éprouvette à parois minces A. Cette dernière, dans laquelle on introduit à son tour l'éprouvette renfermant le sel et le thermomètre, sert de bain à température constante. On examine à présent l'élévation de température dans un espace de temps déterminé, ou le temps nécessaire à une certaine élévation de température.

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 9, p. 378.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 24, p. 705.

J'ai fait usage ici des mêmes thermomètres employés pour observer les températures de solidification. La lecture du temps se fit au moyen d'un chronomètre.

A. *Expériences sur KNO_3.*

Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.	Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.
Méthode Rothmund dans la vapeur de xylol (137°) avec 0,6 gr. KNO_3 dans de l'huile (temp. ascend.)			
126 °	10	127,5°	10
127	10	128,4	10
128	10	129,1	10
128,6	10	129,4	10
129	10	129,5	10
129,2	10	129,5	10
129,4	10	130	10
129,4	10	130,5	10
129,7	10		
130,2			
Temp. de transformation 129,4°.		Temp. de transformation 129,5°.	
Méthode Bellati et Lussana dans la vapeur de xylol avec 2—3 gr. KNO_3.			
126 °	21	125 °	15
127	16	126	20
127,4	20	127	29
127,8	34	127,7	29
128	67	128	25
127,9	60	128,05	70
127,8	24	128,2	63
128	31	128,4	79
128,2	75	128,6	18
128,3	37	129,5	
128,6			
Temp. de transformation 127,8°.		Temp. de transformation 128°.	

Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.	Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.
Méthode Rothmund dans la vapeur d'eau avec 2—3 gr. KNO_3.			
127 °	10	126,5°	10
125,5	10	125	10
124,5	10	123,5	10
123,5	10	123	10
123	10	123	10
122,8	10	122,5	10
122,1	10	121	10
121,1	10	119	
120,1			
Temp. de transformation 123°.		Temp. de transformation 123°.	
Méthode Bellati et Lussana dans la vapeur de toluol (111°).			
126 °	25	129 °	25
125	21	126	16
124,8	32	125,4	15
124,6	27	125	26
124,4	10	124,8	20
124,2	12	124,4	18
124	14	124	15
123,8	15	123,6	11
123,4	12	123	
123			
Temp. de transformation 124,8°.		Temp. de transformation 125°.	

Les exemples ici donnés ont été choisis parmi un grand nombre d'autres. On savait déjà que KNO_3 est rhomboédrique à haute, rhombique à basse température. Bellati et Lussana trouvèrent sous température ascendante 129°, descendante 122°; Schwarz respectivement 127° et 121°,5. Comme sous température ascendante c'est le point le plus bas, sous température descendante le plus élevé qui est le plus rapproché du point de transformation véritable, je trouvai comme limites 127,8° et 125°.

B. *Expériences sur* $TlNO_3$.

Je n'ai pu trouver chez les auteurs que $TlNO_3$ est polymorphe.

J'ai cherché par les deux méthodes ci-dessus mentionnées, un point de transformation chez ce sel. J'ai à cet effet observé dans les bains de vapeur d'alcool 79°, eau 100°, toluol 111°, acide acétique 119°, xylol 139°, essence de térébenthine 160°, aniline 182°. Je parvins ainsi à trouver, dans l'essence de térébenthine, un retard de l'élévation de température. Comme une transformation de $TlNO_3$ était par là rendue probable, j'ai par les deux méthodes ci-dessus procédé à une détermination plus précise du point de transformation.

Température	Temps écoule en $^1/_{100}$ min.	Température	Temps écoule en $^1/_{100}$ min.
Méthode ROTHMUND, avec 2—3 gr. $TlNO_3$, mélangés d'huile; temp. ascend, dans la vapeur d'essence de térébenthine.			
141 °	10	142,6°	10
142	10	143,2	10
143	10	143,8	10
143,5	10	144,2	10
144	10	144,4	10
144,5	10	144,6	10
144,5	10	144,6	10
144,6	10	144,8	10
145	10	145,2	10
145,4		146	
Temp. de transformation 144,5°.		Temp. de transformation 144,6°.	
Méthode BELLATI et LUSSANA dans la vapeur d'essence de térébenthine.			
141 °	14	141 °	12
142	20	142	26
143	25	143	20
143,2	20	143,2	20
143,8	32	143,4	20
145		143,6	23
		144	28
		145	
Temp. de transformation 143,2°.		Temp. de transformation 143,4°.	

Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.	Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.
Méthode Rothmund dans la vapeur de benzol chloré.			
145 °	10	145,4°	10
144	10	144,2	10
143	10	143,2	10
142,2	10	143,6	10
142	10	142,2	10
142	10	142	10
141,6	10	141,8	10
141,2	10	141,4	10
140,2		141	
Temp. de transformation 142°.		Temp. de transformation 142°.	
Méthode Bellati et Lussana dans la vapeur de benzol chloré.			
145 °	10	144,4°	10
144	10	143,6	10
143,2	10	143	10
142,4	10	142,4	10
142	10	142	10
141,6	10	141,6	10
141,4	10	141,4	10
141	10	141,4	10
140,4	10	141	10
139,8		140,6	10
		140	
Temp. de transformation 141,6°.		Temp. de transformation 141,4°.	

Pour la sécurité, j'ai déterminé le même point de transformation par voie dilatométrique.

Dans le dilatomètre, le réservoir renfermant $TlNO_3$ (environ 20 gr.) fut rempli d'huile.

Heure.	Température du bain	Hauteur de l'huile	Accroissement par degré
	139 °	80 mm.	
	140	90	10
Midi 10 min.	141	99	9
„ 50 „	142,5	110	22
	142,6	112	
	142,8	120	
1 heure 15 „	142,9	125	100
	142,7	127	
1 „ 30 „	142,8	140	
	144	162	20
	145	171	9

Donc, température de transformation 142,5°—142,8°.

		Temp. asc.	desc.
Nous trouvons donc d'après la méth. therm.	I	144,5°	142°
„ „ „ „	II	143,3°	141,5°
„ „ „ dilatom.		142,5°.	

Ceci démontre donc:

1°. qu'on trouve des différences assez considérables, suivant qu'on opère à température soit ascendante soit descendante;

2°. que même les températures de transformation trouvées par des méthodes différentes, mais en montant ou descendant, peuvent présenter des écarts sensibles.

De pareilles différences ont également été constatées par d'autres auteurs, Schwarz, p. ex., qui à la fin de son mémoire [1]) donne un tableau des températures de transformation des divers corps.

Dans la méthode thermométrique comme dans la méthode dilatométrique, les retards de la transformation font que, opérant à température ascendante, on trouve une température de transformation trop élevée, et inversément. Il en résulte que la température de transformation pour $TlNO_3$ doit être certainement très proche de 142,5°.

Il n'y a donc pas de doute que $TlNO_3$ est dimorphe. M. Schroeder

[1]) Beiträge zur Kenntnis der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper. Thèse de concours couronné. Göttingue, 1892.

VAN DER KOLK eut d'ailleurs l'obligeance de constater pour moi que ce sel cristallise à haute température dans le système rhomboédrique, à basse température dans le système rhombique.

On voit donc que les systèmes cristallins de KNO_3 et $TlNO_3$ sont les mêmes au-dessus comme au-dessous de leurs points de transformation respectifs.

Mon étude des phénomènes de solidification montre que ces sels se mélangent aux hautes températures. Cette série de mélanges rhomboédriques (α) n'est toutefois pas continue; à 182°, où le tout est solidifié, il y a une lacune de 20—50 mol. % KNO_3.

Les deux nitrates se mélangent également dans la forme rhombique (β) stable à basse température; cela est, d'après FOCK, indubitable. Maintenant encore la série n'est pas continue; les limites de la lacune ne sont toutefois pas exactement connues, et seulement étudiées à 25°.

Ce qu'il nous importe de savoir, c'est comment les divers cristaux mixtes passent du type rhomboédrique au type rhombique quand la température s'abaisse.

Comme la série α tout aussi bien que la série β sont discontinues, il est certain que l'on doit avoir ici un cas des types de transformation III ou IV de M. BAKHUIS ROOZEBOOM. Les expériences ne tardèrent pas à apprendre qu'un léger mélange du deuxième constituant abaisse le point de transformation, aussi bien chez le KNO_3 que chez le $TlNO_3$; c'est donc le type de transformation IV [1]) qui doit être réalisé ici.

---

§ 3. TEMPÉRATURES DE TRANSFORMATION DES CRISTAUX MIXTES DE KNO_3 ET $TlNO_3$.

Les deux méthodes, celle de BELLATI et LUSSANA, comme celle de ROTHMUND, ont été également employées à la détermination des températures de transformation des cristaux mixtes. La méthode BELLATI réclame un fragment compact de cristaux mixtes, que l'on ne peut obtenir que par solidification.

Il était donc tout indiqué de faire d'abord l'essai de cette méthode

---

[1]) *Arch. Néerl.*, Sér. II, T. III. p. 455.

sur les mélanges solidifiés. Le résultat fut qu'à l'exception des concentrations d'environ 84 à 93 % KNO_3, les températures de transformation se laissent déterminer de cette manière avec un degré de certitude plus ou moins grand. Dans le domaine compris entre 84 et 93 % environ, on se trouve arrêté par ce que la solidification s'étend sur un très grand intervalle de température, et qu'ici il y a le plus de chance que la masse solidifiée ne forme pas de cristaux homogènes. J'ai donc pour ce domaine isolé par solidification partielle des cristaux mixtes de concentration déterminée, et les ai étudiés dans l'huile suivant la méthode Rothmund. Nous verrons plus loin que la méthode Bellati et Lussana donne les meilleurs résultats quand les rapports de mélange sont tels que la masse solidifiée est un conglomérat de deux espèces de cristaux mixtes de concentration déterminée.

Ce n'est que dans ce cas que nous avons affaire à une température de transformation nettement déterminée. Toutes les autres transformations s'accomplissent dans un intervalle de température plus ou moins grand; on comprend donc que toutes les méthodes, chez les cristaux mixtes, donnent des résultats bien moins précis que chez les substances homogènes.

A. *Détermination suivant la méthode thermométrique.*

Les tableaux suivants ont été choisis parmi un bien plus grand nombre de déterminations:

Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.	Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.
Méthode Bellati et Lussana (93 % KNO_3 en mol.) dans la vapeur de benzol chloré.			
113,5°		113,5°	
	10		8
114,5		114,5	
	10		9
115,5		115,5	
	13		13
116,5		116,5	
	18		15
117,5		117,5	
	24		19
118,5		118,5	
	30		27
119,5		119,5	
	44		35
120,5		120,5	

Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.	Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.

Méthode BELLATI et LUSSANA (93 % KNO_3 en mol.) dans la vapeur de benzol chloré.

Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.	Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.
121,5°	56	121,5°	46
122,5	56	122,5	44
123,5	36	123,5	33
124,5	28	124,5	31
125,5	24	125,5	30
Temp. de transformation 122°.		Temp. de transformation 122°.	

Méthode BELLATI et LUSSANA (77,5 % KNO_3 en mol.) dans la vapeur d'acide acétique.

Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.	Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.
105°	12	105°	11
106	15	106	13
107	26	107	24
108	62	108	59
109	35	109	30
110	33	110	32
111		111	
Temp. de transformation 108°.		Temp. de transformation 108,5°.	

Méthode BELLATI et LUSSANA (59,5 % KNO_3 en mol.) dans la vapeur de benzol chloré.

Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.	Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.
104°	7	104°	5
105	8	105	6
106	14	106	8
107	16	107	12
108	18	108	13
109	13	109	20
110	9	110	9
111		111	9
		112	
Temp. de transformation 108,5°.		Temp. de transformation 108,5°.	

Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.	Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.
Méthode Bellati et Lussana (59,5 % KNO_3 en mol.) dans la vapeur d'ess. de téréb.			
130°	5	130°	6
131	5	131	6
132	8	132	9
133	9	133	10
134	8	134	8
135	7	135	7
136	6	136	6
137		137	
Temp. de transformation 133°.		Temp. de transformation 133°.	
Méthode Bellati et Lussana (50,3 % KNO_3 en mol.) dans la vapeur de benzol chloré.			
104°	5	104°	6
105	5	105	6
106	7	106	8
107	8	107	9
108	12	108	13
109	8	109	9
110	7	110	7
111		111	
Temp. de transformation 108,5°.		Temp. de transformation 108,5°.	
Méthode Bellati et Lussana (50,3 % KNO_3 en mol.) dans la vapeur d'ess. de téréb.			
130°	5	130°	6
131	5	131	6
132	8	132	9
133	10	133	12
134	8	134	8
135	6	135	7
136	6	136	6
137		137	
Temp. de transformation 133°.		Temp. de transformation 133°.	

Méthode Bellati et Lussana (28,6 % KNO_3 en mol.) dans la vapeur d'ess. de téréb.

Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.	Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.
130°	6	130°	5
131	6	131	5
132	10	132	10
133	12	133	13
134	8	134	10
135	7	135	7
136	6	136	7
137		137	
Temp. de transformation 133°.		Temp. de transformation 133°.	

Méthode Bellati et Lussana (5,8 % KNO_3 en mol.) dans la vapeur d'ess. de téréb.

Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.	Température	Temps écoulé en $^1/_{100}$ min.
136°	8	136°	7
137	9	137	8
138	12	138	14
139	17	139	18
140	13	140	15
141	10	141	12
142	10	142	11
143		143	
Temp. de transformation 139,5°.		Temp. de transformation 139,5°.	

Le tableau suivant résume les résultats relatifs à la température de transformation de cristaux mixtes de concentration diverse. Comme toutes les déterminations ont eu lieu à température ascendante, le tableau mentionne également pour KNO_3 et $TlNO_3$ les valeurs obtenues à température ascendante

Mol % KNO_3	Tempér. de transform. observée sous température ascendante
100 %	129,4°
93	122
86	113
83,5	108,5
77,5	108,5
69,3	108,5
65,2	108,5 et 133°
59,5	108,5 et 133
54,8	108,5 et 133
50,3	108,5 et 133
39,5	108,5 et 133
31,3	133
28,6	133
22,4	133
15,9	135,5°
14,7	136,5
5,8	139,5
0	143,3.

B. *Déterminations suivant la méthode optique.*

Outre les méthodes Bellati-Lussana et Rothmund, j'ai encore appliqué l'observation des cristaux à diverses températures. Cette observation avait pour but en partie de reconnaître au microscope les modifications de la double réfraction; en partie toutefois elle eut lieu à l'oeil nu, ce qui est possible par ce que sur le mélange salin solidifié, quand la température s'abaisse, passe une ou plusieurs fois une espèce de voile.

L'examen microscopique réussit le mieux quand la teneur en Tl ou en K est très élevée; l'observation à l'oeil nu, sur des mélanges renfermant de 0 à 80 % KNO_3.

L'observation à l'oeil nu est le plus nette quand il y a des cristaux mixtes du type $TlNO_3$, attendu que ceux-ci sont beaucoup plus blancs que les cristaux du type KNO_3.

Pour observer la température exacte à laquelle la transformation a lieu, je plaçai le porte-objet avec le mélange salin solidifié dans un

bain de vapeur, peu différent de celui dont s'est servi M. W. SCHWARZ lors de ses expériences sur les transformations des corps polymorphes [1]).

Le bain de vapeur se compose d'une boîte de cuivre de 4 cm. de largeur (voir fig. 5, I élévation), 4,5 cm. de hauteur et 8 cm. de longueur.

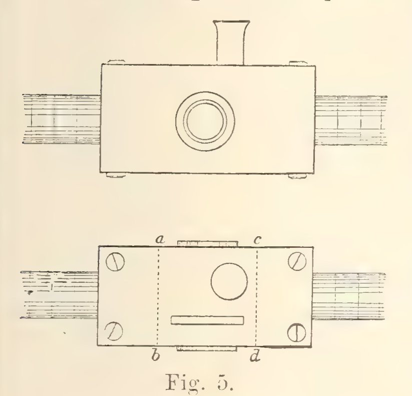


Fig. 5.

Dans ce bain débouchent deux tubes de cuivre de 2 décim. de longueur; ils sont implantés dans les parois latérales. La température du bain peut être réglée en déplaçant les lampes sous les tubes; ceux-ci sont munis à cet effet d'une graduation.

Le bain d'air renferme deux plaques de cuivre (fig. 5, II *ab* et *cd*, vues par la face supérieure du bain), de telle sorte que l'air chauffé ne communique pas avec l'espace intérieur. Le couvercle supérieur est percé de deux ouvertures, l'une ronde, livrant passage au thermomètre, l'autre rectangulaire, permettant d'y glisser la boîte renfermant le porte-objet. Cette boîte a une hauteur de 7 cm.; est longue de 2,6 cm. et large de 4 mm.; elle est ouverte par en dessus et présente sur les faces antérieure et postérieure une ouverture, permettant d'observer à la lumière transmise le porte-objet, maintenu par un ressort d'acier. Sur le porte-objet se trouve le mélange salin solidifié, et l'on observe, dans le bain d'air, au moyen d'un microscope horizontal de SEIBERT, et entre nicols croisés. On note la température à laquelle il y a modification de la double réfraction.

La position horizontale du microscope a cet avantage, que l'on n'est pas gêné par la chaleur ascendante. Quant à la chaleur rayonnante de la flamme et du bain d'air lui-même, on en garantit le microscope au moyen d'écrans d'asbeste.

Toutes les lectures ont été faites sous température descendante.

---

[1]) Dans son mémoire couronné (p. 14) on trouve une description, mais non une figure du bain de vapeur. M. SCHWARZ a eu l'amabilité de me communiquer cette figure, ce donc je le remercie sincèrement.

Tempér. de transform. d'après la méthode optique

Mol % KNO_3	Temp. de transform.		
0	147 °	(microscope)	
14	137,4	„	
16,5	136,8	„	
20	136,5	(à l'oeil nu)	
30,8	136	„	
40,6	136	„	et 105°
50,5	136	„	105
60,1	136	„	105
69,4	136	„	105
79,4			105
100	125,6	(microscope).	

Comparons le tableau précédent avec celui de la p. 138, nous verrons que les observations optiques, qui démontrent immédiatement l'existence de transformations dans la masse cristalline, confirment aussi d'une manière générale les résultats obtenus par voie thermique, et ceci aussi bien quand il y a une ou deux températures de transformation. Quant à la position de ces températures, nous trouvons des différences du même ordre que celles, jadis constatées pour les températures de transformation des corps simples. Il importe de remarquer ici que la température de transformation, chez les cristaux mixtes riches en *Tl* et la température de transformation la plus élevée chez les cristaux de concentration moyenne, sont plus élevées quand on les détermine par voie optique, moins élevées quand on suit la méthode thermométrique. Au contraire, la température de transformation, chez les cristaux riches en KNO_3 et la température de transformation la plus basse chez les cristaux de concentration moyenne sont au contraire trouvées plus basses par voie optique que par voie thermométrique. On reconnaîtra tout de suite qu'il y a concordance pour de pareils cristaux s'ils ne présentent qu'une transformation unique, tandis qu'elle fera défaut s'ils subissent diverses transformations.

En général toutefois, je crois que les nombres obtenus par voie thermométrique sont susceptibles d'une plus grande exactitude, parce que l'observation optique des transformations — quelque caractéristique qu'elle soit — ne peut être absolument nette que si l'on ne refroidit pas

trop lentement, tout au moins dans le domaine où il y a deux transformations.

Dans la représentation graphique (fig. 8) qui donne à la fois les phénomènes de solidification et les transformations à l'état solide, je n'ai pour cette raison noté comme températures de transformation que celles, obtenues par la méthode thermométrique.

Je dois encore appeler l'attention sur un phénomène, observé en appliquant la méthode optique, notamment que chez les cristaux mixtes dont la concentration est comprise entre 40—80 % KNO_3 et aux températures indiquées dans le tableau de la p. 140, non seulement il passe à deux reprises un voile sur la masse cristalline, mais qu'un pareil phénomène se produit encore une fois avant.

Quand j'eus toutefois observé que cela se produisait toujours à la température de 182°, il semblait tout indiqué d'admettre que la chose était due à la solidification des dernières particules du liquide. Partant d'une masse fondue d'une concentration de 31—50 % (correspondant aux points C et E), il commence par se déposer d'abord des cristaux du type KNO_3, puis finalement à 182°, des cristaux plus incolores du type $TlNO_3$. On conçoit sans peine que, suivant que la concentration initiale se rapproche davantage de 50 %, ce dépôt des cristaux blancs frappe davantage, puisque le deuxième type ne prend naissance qu'au tout dernier moment.

Le même phénomène toutefois s'accomplit encore chez les mélanges de 50 à 80 % KNO_3 environ, ce qui ne peut guère s'appliquer qu'en admettant que ceci démontre l'hypothèse de la p. 125; savoir que la transformation successive des cristaux mixtes, qui se déposent du mélange fondu à mesure qu'il se refroidit, est vers la gauche toujours un peu rétardée. Il reste alors un excédent de liquide jusqu'à une température inférieure à celle que réclameraient les courbes de solidification. C'est ainsi que les mélanges fondus de 50—80 % peuvent encore rester partiellement liquides à 182°, et déposer, en se solidifiant complètement, une petite quantité de cristaux D. Si la teneur en KNO_3 devient très grande, cela n'estévi demment plus possible.

Je me suis en effet assuré, par la méthode Bellati et Lussana, qu'un mélange en fusion renfermant 69 % KNO_3, au lieu de se solidifier complètement entre 280° et 258°, ce qui devrait avoir lieu suivant les courbes BC et BE, ne finit de se solidifier qu'à 182°. C'est à partir

de ce point seulement que la température commence à baisser régulièrement.

---

§ 4. Les phénomènes de transformation.

Nous avions vu au § 1 que, la solidification terminée dans les mélanges de KNO_3 et $TlNO_3$, on obtient au-dessous de 182° ce qui suit :

1) Des cristaux mixtes homogènes de 0—20 % KNO_3, représentés dans la fig. 6 à la température t_3 par les points compris entre D_1 et D.

2) Des conglomérats de cristaux mixtes renfermant 20 % et d'autres renfermant 50 % KNO_3, représentés par les points compris entre D et E. Chaque point de cette droite représente un conglomérat où les deux sortes de cristaux mixtes se rencontrent dans un rapport déterminé.

3) Des cristaux mixtes homogènes renfermant de 50 à 100 % KNO_3 représentés par les points entre E et E_1.

Nous aurons maintenant à examiner, d'après les résultats des déterminations des températures de transformation, ce que deviennent ces cristaux mixtes quand la température continue à s'abaisser. Il suffit pour cela d'interpréter exactement ce qui arrive quand nous suivons, dans la fig. 6, depuis un point représentant soit un cristal mixte déterminé soit un conglomérat déterminé, une droite descendante verticale. C'est ce que nous ferons pour diverses portions du domaine de concentration.

1. *Cristaux homogènes* α.

Les cristaux mixtes α, dont la concentration soit p. ex. c, partant de la température élevée t_3, p. ex., ne subiront aucune modification avant que nous ayons atteint la température t'_4. Alors les cristaux mixtes α de concentration c déposeront les cristaux mixtes β de composition c_1, et il existera pendant quelque temps des cristaux mixtes $\beta + \alpha$, qui au-dessous d'une certaine température passeront complètement à l'état de cristaux mixtes β. Ce processus entier est analogue à celui qui

s'opère quand les cristaux mixtes se déposent du mélange fondu [1]). Si la droite *DH* était verticale, ce serait là le trajet parcouru par la composition de tous les cristaux mixtes α. Les courbes *FH* et FH_2 peuvent être très voisines, mais tout aussi bien très distantes. Les considérations que nous avons développées, lors de la discussion des courbes de solidification, au sujet de la transformation plus ou moins aisée et complète des mélanges fondus accompagnés de cristaux mixtes en d'autres mélanges analogues, s'appliquent aussi aux transformations de cristaux mixtes α avec cristaux β coëxistants. Si les droites *FH* et FH_2 sont très distantes, la transformation s'étendra sur un large intervalle de température. S'il y a retard, l'intervalle sera encore agrandi d'une manière anormale, et l'étude de la transformation en sera rendue encore plus difficile.

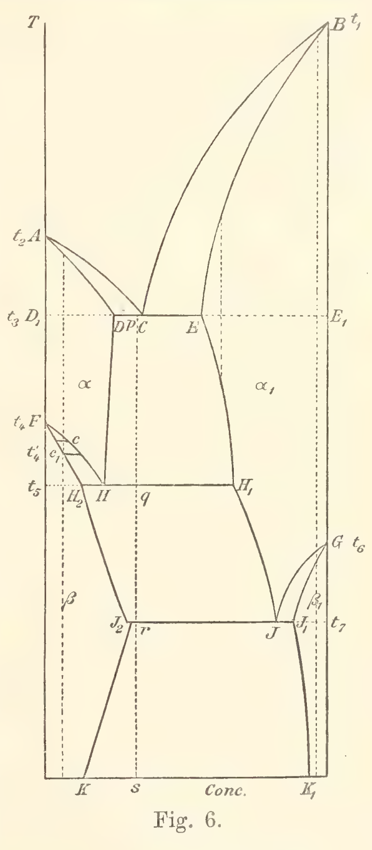


Fig. 6.

Les températures de transformation des mélanges renfermant de 0 à 20 % mol. KNO_3 ont pu être aisément observées. Il faut donc ou bien, que les courbes *FH* et FH_2 ne soient pas fort distantes l'une de l'autre, ou bien il faudra conclure — comme nous avons fait les observations sous température ascendante — que la transformation s'accomplit surtout quand la composition des cristaux a passé, dans le graphique, sur la ligne *FH*. Je tiens la première hypothèse pour la plus vraisemblable, et tâcherai de me renseigner plus exactement par voie dilatométrique sur la distance des courbes FH_2 et *FH*.

2. *Conglomérats de cristaux mixtes.*

Nous avons vu, lors de l'étude des courbes de solidification, qu'à

[1]) Voir p. 124.

182° il n'existe pas de cristaux mixtes intermédiaires entre 20 et 50 % KNO_3, mais qu'il prend naissance des conglomérats de cristaux mixtes α et α_1 (points D et E). Quand la température s'abaisse, il ne peut provisoirement y avoir qu'une modification de la concentration de α et α_1, ce qui entraîne une modification des rapports de quantité.

Admettons que les limites de la séparation du mélange s'élargissent, ce qui veut dire qu'il y a diminution de la solubilité mutuelle; dans ce cas les modifications précédentes s'accomplissent d'une manière si graduelle, que le phénomène thermique échappe à l'observation. On ne verra rien non plus au microscope, car les mêmes deux espèces de cristaux mixtes continuent d'exister, seuls les rapports où ils prennent part au conglomérat changent graduellement.

Une autre manière de déterminer la nature de ces modifications serait la suivante. Partant de cristaux mixtes homogènes dont la concentration est légèrement inférieure à 20 % KNO_3 ou un peu supérieure à 50 % KNO_3, on verrait la composition de ces cristaux, la température baissant, rencontrer quelque part les courbes DH ou EH_1, et déposer respectivement α_1 et α. Rien de ce genre n'a été observé du côté de α, ce qui correspond au fait que la ligne DN, comme nous le verrons tout à l'heure, est à peu près verticale.

D'autres faits que je mentionnerai ci-dessous, rendent probable que la ligne EH_1 ne suit pas un trajet vertical, mais oblique quelque peu vers la droite. Cependant, même chez les cristaux mixtes renfermant un peu plus de 50 % KNO_3, on n'a rien observé comme une séparation avec formation de cristaux α, probablement pour les causes suivantes.

Si la courbe de composition d'un cristal mixte α_1 rencontre, à température baissante, la courbe EH_1, des cristaux mixtes α commencent à se déposer, mais en très petite quantité; et celle-ci, à mesure que la température continue à baisser, n'augmente que graduellement. Si le cristal mixte dont nous sommes partis était réellement tout à fait homogène, cependant la formation de cristaux mixtes α se laisserait observer parce qu'ils sont beaucoup plus blancs. Nous avons vu toutefois (p. 141) que chez les mélanges solidifiés du type KNO_3 il y a toujours, à la concentration indiquée, de petites quantités du type $TlNO_3$ qui y sont mélangées. Cela ferait qu'on ne saurait observer la formation de faibles quantités de cristaux mixtes α en présence des cristaux déja existants.

Comment le conglomérat des cristaux mixtes $\alpha + \alpha_1$, se modifie-t-il

à mesure que la température continue de décroître? C'est ce qu'on reconnaîtra le plus aisément en examinant ce qui arriverait si l'on n'avait pas comme dans le cas actuel une lacune dans la série des cristaux mixtes α. Dans l'autre hypothèse en effet, les déterminations montrent que la transformation des cristaux α en β' aurait lieu suivant le type de la fig. 7.

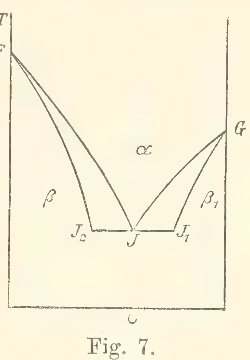


Fig. 7.

Cependant il y a déjà d'abord dans l'état α une importante scission des mélanges, qui dans le graphique doit s'exprimer de telle manière, qu'il y a d'abord contact avec la courbe FJ. Cette courbe est par là interrompue, et remplacée par deux fragments FH et H_1J, tandis que FJ_2 se change en les deux courbes FH_2 et H_2J_2.

Nous pouvons donc dans une certaine mesure considérer H_1J comme le prolongement de FH; de même H_2J_2 comme le prolongement de FH_2. Il n'y a que la direction qui soit modifiée par le domaine de séparation des mélanges, qui vient s'interposer. Cette observation rend probable que les courbes H_2J_2 et H_1J se dirigeront l'une et l'autre vers la droite, quand la température continue de s'abaisser. Pour les températures inférieures au point J, il importe peu que les cristaux α présentent déjà oui ou non une séparation des constituants. Au-dessous de cette température les limites J_2 et J_1 pourront changer.

Considérons à présent les modifications que subira sous l'action d'un abaissement de température un conglomérat de cristaux mixtes, résultant de la solidification.

Partons p. ex. d'un conglomérat de cristaux mixtes $D + E$ dans le rapport $pE : pD$. Quand la température s'abaisse, tout ce qui arrivera d'abord, c'est que ce rapport des cristaux mixtes α et α_1 se modifiera, suivant le trajet des courbes DH et EH_1. Mais quand la température est atteinte, à laquelle le domaine de scission vient se superposer au domaine des températures de transformation, les cristaux mixtes α du conglomérat se métamorphoseront tous à une seule et même température t_5 en cristaux β. La transformation graduelle subie par les cristaux α sur les courbes FH, FH_2 a en ce moment cessé, précisément parce qu'une modification graduelle de la concentration α n'est plus possible. Au lieu de cette modification graduelle, il y a saut brusque pour α de

la concentration H à la concentration H_1, de telle sorte qu'à t_5 il s'accomplit la transformation suivante:

$$\alpha_H \rightarrow \beta_{H_2} + \alpha'_{H_1} \text{ dans le rapport } \frac{HH_1}{HH_2}.$$

La même transformation a donc également lieu pour tous les conglomérats $\alpha_H + \alpha'_{H_1}$ à la même température. La ligne $H_2\, HH_1$ doit donc être une droite horizontale.

Il y a donc ici un vrai point de transformation, attendu qu'il y a trois phases solides [1]. Le conglomérat $\alpha + \alpha_1$ se transforme donc instantanément à t_5 en un conglomérat $\beta + \alpha_1$; la phase α disparaît complètement, la quantité α_1 augmente; β prend naissance. Les rapports de quantité intervenant dans la transformation d'un conglomérat déterminé se lisent aisément dans la figure. C'est ainsi que le conglomérat q renfermait d'abord α et α_1 dans le rapport $\frac{qH_1}{qH}$ et renferme plus tard β et α_1 dans le rapport $\frac{qH_1}{qH_2}$.

Les expériences sont complètement d'accord avec cette manière de voir. Nous avons observé, chez des cristaux mixtes renfermant de 21,4 à 65.2 % KNO_3, et par la méthode thermique une seule et même température de transformation (133°); optiquement, les cristaux mixtes renfermant de 20 % à 69,4 % ont fourni la même température (136°). C'est la valeur de 133° qui est la plus exacte des deux.

La limite de concentration H se laisse déterminer assez exactement par voie graphique, en prolongeant la courbe de transformation FH, construite jusque 15,9 %, de manière qu'elle aille couper la courbe des températures de transformation à 133°. On trouve alors pour le point H_1 20 % KNO_3.

La deuxième limite de concentration H_1 est moins facile à déterminer exactement. Suivant que le conglomérat se rapproche par sa composition de ce point, la portion qui se transforme à 133° devient plus faible, et l'observation plus incertaine. L'observation optique mérite ici certainement plus de confiance que l'observation thermique; c'est

---

[1]) Bakhuis Roozeboom, l. c.

pourquoi nous choisissons pour H_1 : 69 % KNO_3. Le point peut être situé encore un peu plus vers la droite.

La troisième limite H_2 est inconnue jusqu'ici, mais diffère probablement peu (voir p. 143) de H. Malgré que je n'aie pu jusqu'ici trouver de méthode pour déterminer le trajet des courbes DH et EH_1 à diverses températures, ce qui précède montre cependant que les points terminaux en sont connus.

A 182° les limites de mélange des cristaux α et α' étaient

$$20\ \%\ \text{et}\ 50\ \%\ KNO_3\ ;$$

à 133° ces limites sont

$$20\ \%\ \text{et}\ 69\ \%\ KNO_3.$$

La courbe DH offre donc un trajet sensiblement vertical; EH_1 oblique fortement vers la droite, ainsi que nous l'avions admis à propos de la question, ce qu'il advient des conglomérats $\alpha + \alpha'$ entre 182° et 133°.

Aux températures inférieures à 133° nous n'avons donc que des conglomérats de cristaux mixtes β et α_1. Les concentrations coexistantes se modifieront quand la température s'abaisse. Il n'a pas été possible de déterminer des points intermédiaires, ni pour les courbes DH et EH_1, ni pour les courbes H_2J_2 et H_1J; mais les points extrêmes ont pu être fixés avec quelque probabilité. Leur direction est donc tout au moins déterminée avec quelque probabilité. La fig. 6 montre qu'à température décroissante le rapport $\frac{\alpha'}{\beta}$ devient toujours de plus en plus petit. En effet, entre $t_5 = 133°$ et $t_7 = 108°$ il est descendu de $\frac{qH_2}{qH_1}$ à $\frac{rJ_2}{rJ}$.

Les conglomérats $\beta + \alpha'$ continuent d'exister jusqu'à la température, à laquelle la courbe H_1J rencontre la courbe GJ, qui exprime les températures de transformation les plus élevées des cristaux mixtes riches en K.

A cette température se répète avec les cristaux mixtes α' ce qui avait eu lieu à 133° avec les cristaux mixtes α. Il se transforment totalement suivant le schéma suivant:

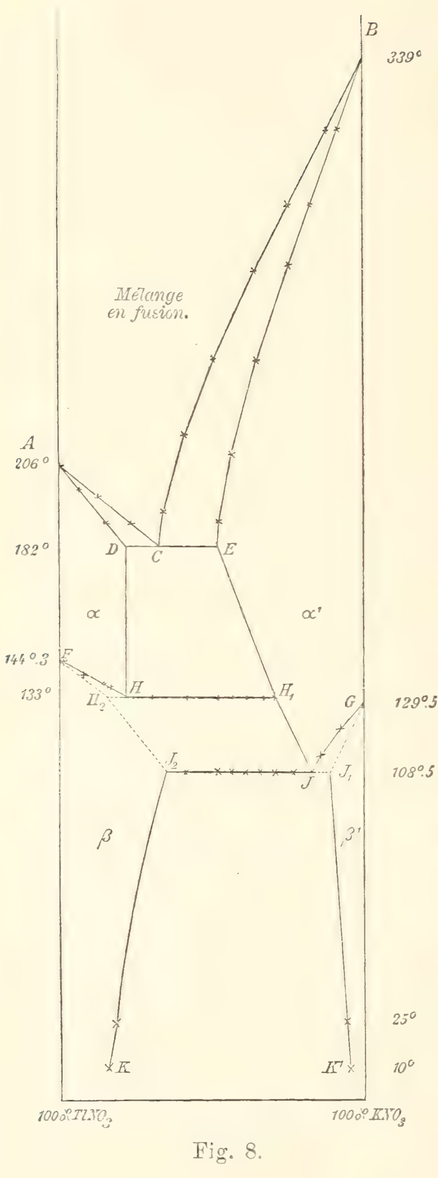


Fig. 8.

$$\alpha_J' \rightarrow \beta_{J_2} + \beta'_{J_1}$$

dans le rapport $JJ_1 : JJ_2$.

Cette transformation doit donc également avoir lieu à la même température, pour les cristaux α' dans *tous* les conglomérats $\beta + \alpha'$; en conséquence, la ligne $J_2 JJ_1$ doit être une droite horizontale.

Nous avons ainsi déterminé le deuxième point de transformation dans le système $KNO_3 + TlNO_3$, puisqu'il y a ici pour la deuxième fois rencontre de trois phases solides.

Chaque conglomérat $\beta + \alpha'$ se change donc à t_7 en un conglomérat $\beta + \beta'$; en effet α' disparaît, β augmente et β' prend naissance. Pour le conglomérat r cette transformation s'accomplit quantitativement de telle manière que $\beta + \alpha'$, dans le rapport $\frac{rJ}{rJ_2}$, se transforment en $\beta + \beta'$, dans le rapport $\frac{rJ_1}{rJ_2}$. Les expériences fournissent aussi une preuve évidente de l'existence du deuxième point de transformation. On a observé à 108,5°, suivant la méthode thermique, une transformation dans les cristaux mixtes renfermant 39,5°—83,5 % KNO_3; d'après la méthode optique, on a vu la même chose à 105° pour les cristaux renfermant 40, 6—79, 4 % KNO_3. Nous avons déjà antérieurement exposé les motifs qui nous font admettre la température de 108,5°.

La limite de concentration J, (comme pour 133° H) est de nouveau facile à déterminer par le point d'intersection de la courbe de transformation GJ (que l'on connait jusque 86 %) avec la courbe des températures de transformation à 108,5°. On trouve donc pour le point J: 84 % KNO_3.

Le même qu'à 133° le point H_1 était thermiquement et optiquement plus difficile à déterminer, de même ici pour le point J_2, qui représente exactement la concentration à laquelle dans le conglomérat $\beta + \alpha'$ les cristaux α' en voie de transformation n'existent plus.

Heureusement le point J_2 a pu être déterminé ici tout au moins d'une manière approchée, par l'intersection de la courbe KJ_2, que nous avons encore à examiner, avec la courbe correspondant à 108,5°. Ce point est ainsi fixé approximativement à 35 %.

La troisième limite J_1 sera mentionnée à propos des cristaux homogènes α', mais n'est connue que d'une manière très incertaine. On ne peut davantage déterminer très exactement l'intersection de la courbe J_1K_1 avec celle correspondant à 108,5°.

Il suit dans tous les cas des déterminations des points J_2 et J_1 que les courbes H_2J_2 et H_1J obliquent fortement vers la droite, tandis que les limites de mélange des cristaux β et α' de

20 et 69 % KNO_3 à 133°

sont devenues

35 et 84 % KNO_3 à 108.5°.

Il résulte encore de la position de la courbe H_2J_2, que des conglomérats $\beta - \alpha'$, dont la composition est intermédiaire entre celle des points H_2 et J_2, c'est à dire environ entre 20 et 35 %, passent par le refroidissement au-dessous d'une température comprise entre 133° et 108,5°, à l'état de cristaux homogènes β.

Au-dessous de 108,5°, nous n'avons plus que des conglomérats de cristaux mixtes $\beta + \beta'$.

Alors les limites des points J_2 et J_1, pourront se déplacer, ce qui donne naissance aux courbes J_2K_2 et J_1K_1.

Il n'est guère probable que l'on puisse observer quelque chose, soit par voie thermique soit par voie optique.

Mais il y a à présent deux autres méthodes qui méritent examen.

La première serait celle, consistant en une séparation des deux espèces de cristaux du conglomérat au moyen d'un liquide dense; les deux sortes de cristaux mixtes seraient alors analysés séparément. On pourrait attendure qu'à température ordinaire la différence de poids spécifique des deux cristaux β et β' permettrait une séparation au moyen d'iodure de méthylène.

Je n'ai toutefois jamais réussi à produire la scission d'un conglomérat, refroidi à température ordinaire, et par conséquent transformé à 108° en un conglomérat $\beta + \beta'$. Même la pulvérisation fine souvent répétée n'eut aucun résultat. Comme il est hors de doute que p. ex. un mélange renfermant 40 % KNO_3 est à 10° un conglomérat de cristaux $\beta + \beta'$, cette expérience négative démontre donc combien le mélange est intime dans de pareils conglomérats, ayant pris naissance par solidification. Cette même circonstance s'est dégagée fréquemment, dans ces dernières années, de l'étude microscopique des métaux.

Il y a moins de chance encore de rendre la méthode de séparation par les liquides denses applicable à la séparation des conglomérats $\beta + \alpha'$ et $\alpha + \alpha'$, aux hautes températures, en leurs phases. Cela aurait été en même temps un moyen d'arriver à la connaissance exacte des courbes $DH + EH_1$ et $H_2J_2 + H_1J$.

La deuxième méthode applicable à la séparation des conglomérats $\beta + \beta'$, est la méthode de solubilité. On démontre par voie thermodynamique qu'un dissolvant ne faisant pas partie de la composition des cristaux, laisse l'équilibre inaltéré. Si donc nous laissons à 10° des cristaux mixtes des types β et β' se déposer simultanément d'une solution aqueuse, ces cristaux devront avoir la même composition que s'ils s'étaient formés en refroidissant jusque 10° un conglomérat solidifié à température plus élevée, avec transformation à 133° et puis à 108°.

De cette manière ont été obtenues, par évaporation lente de solutions mélangées de composition déterminée, et ceci à des températures atteignant 25° aussi bien qu'à 10°, des cristallisations renfermant simultanément des cristaux β et β'.

En général, les deux types s'obtiennent isolément; les cristaux les plus riches en Tl se reconnaissent à leur teinte blanche. Mais comme ils se recouvrent souvent, il faut une séparation subséquente au moyen de CH_2I_2, qui toutefois, comme il ne s'agit ici que d'un mélange peu intime, réussit sans peine.

J'ai trouvé de cette manière:

Température	Cristaux β	Cristaux β'
10°	15,5 %	96,5 % KNO_3
25°	19 %	94 % „ .

Ces valeurs constituent dans le graphique des points des courbes J_2K et J_1K_1. Comme à 108,5° les concentrations étaient respectivement 35 % et 88 % environ, il résulte de ceci que les courbes, quand la température s'abaisse, s'éloignent toujours davantage l'une de l'autre, c'est à dire que la scission du mélange progresse.

Il s'agirait encore de déterminer d'après la même méthode, pour plusieurs températures situées entre 25° et 108,5°, la position des limites du phénomène. Je suis occupé à ce travail. Des dissolvants appropriés permettraient d'appliquer également cette méthode à la détermination des phases coexistantes pour les conglomérats $\beta + \alpha'$ et $\alpha + \alpha'$. Cependant, à cause de la haute température, on rencontrera mainte difficulté.

Le fait que la courbe H_2J_2 oblique fortement vers la droite, et la courbe suivante J_2K fortement vers la gauche, entraîne encore cette conséquence que les cristaux mixtes homogènes α, dont la composition est intermédiaire entre celles exprimées par les points H_2 et J_2, se retransformeront en conglomérats $(\beta + \beta')$ aux températures inférieures à 108°.

3. *Cristaux mixtes homogènes α'.*

Les cristaux mixtes α' se comportent d'une manière très différente à l'égard du refroidissement. Ceux dont la concentration est située environ entre 50 et 70 % KNO_3, iront après leur formation aux dépens du mélange fondu, rencontrer la courbe EH_1 et y commenceront à se transformer en conglomérats $\alpha + \alpha'$, lesquels deviendront plus tard $\beta + \alpha'$ et $\beta + \beta'$.

Les cristaux mixtes renfermant de 70 à 84 % KNO_3 vont rencontrer, quand l'abaissement de température est suffisamment prononcé, la courbe H_1J, et passent ainsi dans le domaine des conglomérats $\beta + \alpha'$, pour entrer plus tard dans celui des conglomérats $\beta + \beta'$.

Il reste encore la concentration 84—100 % KNO_3. A celle-ci se

rapportent les deux courbes GJ et GJ_1, complètement analogues aux courbes FH et FH_2 du côté des cristaux de Tl.

Cependant la transformation a lieu moins aisément chez les cristaux de K que chez ceux de Tl; probablement parce que les courbes GJ et GJ_1 sont séparées par un plus grand espace. De nouvelles recherches dilatométriques que je me propose de faire, fourniront peut-être quelques renseignements là-dessus.

Les concentrations entre J et J_1 subiront une transformation graduelle de α' en β', et passeront à 108,5° à l'état de $\beta + \beta'$.

Seules les concentrations entre J_1 et KNO_3 pur deviennent des cristaux β' homogènes; et comme la courbe $J_1 K_1$ se dirige vers la droite, quelques-unes de ces concentrations redeviendront encore, aux basses températures, des conglomérats $\beta + \beta'$.

---

§ 5. Examen critique des expériences de Fock, Bellati et Lussana.

Mes expériences ont donc établi d'une manière générale la nature des phénomènes de solidification et de transformation pour toutes les concentrations possibles. Il reste encore à indiquer en peu de mots la signification des expériences de M. Fock et de celles de MM. Bellati et Lussana.

M. Fock (l. c.) n'a étudié que les cristaux mixtes qui se déposent à 25° de leur solution aqueuse. L'auteur a spécialement porté son attention sur la petite série continue qui se forme du côté K. Il indique en passant, comme limites de la lacune existant à cette température, les valeurs de 6 et 27 % mol. $TlNO_3$. Je déduirais plutôt de la représentation graphique de ses résultats que ces limites sont environ situées à 6 et 80 %, c'est à dire environ 24 % et 94 % KNO_3. Cela correspondrait approximativement aux valeurs que j'ai trouvées, à 25°, pour les points des deux courbes $J_2 K$ et $J_1 K_1$.

MM. Bellati et Lussana ont étudié la modification subie par la température de transformation du nitrate de potassium par l'addition de nitrate de thallium. Ils ont donc fait des expériences relatives à la position des courbes GJ et GJ_1. Les déterminations des auteurs ne s'étendent que jusque 0,96 % mol. $TlNO_3$, attendu qu'ils se propo-

saient d'examiner si les lois des solutions diluées étaient appliquables.

Ils ont admis que la miscibilité ne s'observe que chez les cristaux rhomboédriques. Comme il n'en est pas ainsi, les lois des solutions diluées, sous leur forme simple, ne peuvent trouver ici d'application. Les auteurs ont cru toutefois pouvoir obtenir encore une certaine concordance entre cette loi et les résultats de leurs expériences, en admettant que le nitrate de thallium, sous forme de la combinaison $2\,TlNO_3 . KNO_3$, est mélangé au nitrate de potassium. Ils déduisent l'existence de cette combinaison de ce que c'est pour ce rapport de mélange que le point de fusion est le plus bas.

D'après mes recherches, le minimum ne correspond qu'approximativement à cette composition et n'est nullement une preuve de l'existence d'une combinaison, dont au contraire la non-existence résulte indubitablement des expériences.

Aussi longtemps qu'outre la courbe GJ on ne connaît pas la courbe GJ_1, on ne pourra contrôler les lois des solutions diluées au moyen de cet exemple. Il faudra donc des expériences ultérieures, et celles-ci devront être soumises au contrôle des formules nouvelles de M. Rothmund.

Résultats.

Le présent travail donne un aperçu complet des phénomènes de solidification et de transformation de tous les mélanges de KNO_3 et $TlNO_3$.

La solidification s'accomplit entre les points de fusion des deux constituants: 339° et 206°, et un point eutectique, correspondant à 182° et 31 % mol. KNO_3. On obtient comme produit de solidification une série de mélanges rhomboédriques continus de 0 jusque 20 % mol. KNO_3 et une deuxième analogue de 50 jusque 100 %; des valeurs intermédiaires sont des conglomérats des cristaux mixtes limites de 20 à 50 % KNO_3.

La même transformation de cristaux rhomboédriques en rhombiques, que subit le KNO_3 à 129°, a lieu pour $TlNO_3$ à 144°.

Les cristaux mixtes passent également à diverses températures du type rhomboédrique au type rhombique; la série continue des mélanges du côté de $TlNO_3$ de 144° à 133°, du côté de KNO_3 de 129°

108,5°. Toutes ces transformations s'étendent sur un certain intervalle de température.

Il y a en revanche deux températures de transformation pour les conglomérats. La première correspond à 133°, où les conglomérats de deux sortes de cristaux rhomboédriques se transforment en un conglomérat de cristaux rhombiques et rhomboédriques, la deuxième à 108,5°, où ce conglomérat se transforme en un conglomérat de deux espèces de cristaux rhombiques.

D'ailleurs, les concentrations des cristaux mixtes dans les conglomérats varient avec la température.

Le présent travail fournit le premier exemple du type de transformation IV de M. Bakhuis Roozeboom.

PHÉNOMÈNES SUR LE SOLEIL, EXPLIQUÉS PAR LA DISPERSION ANOMALE DE LA LUMIÈRE

PAR

W. H. JULIUS.

C'est uniquement à des milieux d'une homogénéité parfaite que s'applique la règle, que la propagation de la lumière se fait en ligne droite dans toutes les directions. Si pour des considérations diverses, l'on se voit forcé d'admettre que les rayons solaires, sur leur trajet, traversent des espaces où il existe des milieux d'une densité irrégulière ou d'une constitution hétérogène, alors ces rayons s'infléchissent et la supposition que la lumière qu'on observe provient d'objets qui se trouvent dans la direction de la ligne visuelle n'est plus justifiée.

Bien que pour le moment personne ne mette en doute la distribution inégale de la matière dans le soleil et dans son voisinage, cependant, dans les théories relatives à cet astre, on n'a pas ou du moins on a bien trop peu tenu compte de la réfraction.

Les lois qui régissent l'inflexion des rayons sont connues depuis longtemps [1]) surtout par l'étude de la réfraction dans l'atmosphère terrestre; mais c'est au Dr. A. Schmidt que nous sommes redevables de la première tentative importante pour rechercher l'influence que la réfraction dans le soleil même doit avoir exercée sur le trajet des rayons qui arrivent à notre œil et par conséquent sur l'image optique du soleil. Son mémoire „Die Strahlenbrechung auf der Sonne; ein geometrischer

---

[1]) Un relevé bibliographique sur le sujet, se trouve entre autres dans un mémoire de O. Wiener, *Wied. Ann.* 49, p. 105—149, 1893.

Beitrag zur Sonnenphysik" [1]) conduit à des résultats remarquables; et, en tous cas il montre la nécessité de soumettre, sous ce nouveau jour, à une critique rigoureuse les théories actuellement existantes sur la nature de cet autre.

Une fois qu'on a reconnu qu'il faut tenir compte de la réfraction dans l'atmosphère du soleil, nous ne pouvons, non plus, perdre de vue les cas où l'indice de réfraction peut devenir extraordinairement grand ou petit, c.-à-d., nous devons prendre en considération le phénomène de la dispersion anomale.

Je me propose de montrer quel rôle important peut être attribué à la dispersion anomale dans l'explication d'une foule de particularités qui ont été observées au bord et dans les taches du soleil.

Il n'est pas difficile de s'assurer que l'indice de réfraction de la vapeur du sodium, pour des rayons dont la longueur d'onde ne diffère que fort peu de celle des raies *D*, s'écarte très notablement de l'indice des autres rayons du spectre.

Pour étudier ce phénomène, H. Becquerel (*C. R.* 127, p. 399 et 128 p. 145) se servait de la méthode, quelque peu modifiée, des prismes croisés de Kundt. L'image du cratère d'une lampe à arc fut projetée sur une fente horizontale, placée au foyer d'une lentille-collimatrice. Le faisceau lumineux parallèle traversait ensuite une flamme de sodium, à laquelle Becquerel avait pu donner la forme d'un prisme à arête de réfraction horizontale, puis il fut réuni, par la lentille d'une lunette qui fournissait ainsi l'image de la fente horizontale, tombant exactement sur la fente verticale d'un spectroscope à grande dispersion. En l'absence de la flamme du sodium, on voyait dans le spectroscope un spectre continu, dont la hauteur dépendait naturellement de la largeur de la fente horizontale. Lorsque la flamme était mise en place, le spectre laissait voir nettement la dispersion anomale, pourvu qu'on prît soin de limiter le faisceau de rayons parallèles par un diaphragme, facile à disposer de telle manière que par la lentille de la lunette ne pouvait passer que la lumière qui avait traversé une portion approximativement prismatique de la flamme. De part et d'autre de chacune des deux raies sombres du sodium la bande d'abord horizontale du spectre fut fortement recourbée et la courbure avait lieu dans un sens tel, que pour des rayons

[1]) Stuttgart, Verlag von J. B. Metzler, 1891.

dont les longueurs d'onde étaient un peu *plus grandes* que λ_{D_1} ou λ_{D_2}, la vapeur du sodium accusait un indice de réfraction en *accroissement* rapide à mesure qu'on approchait de la région de l'absorption; tandis que pour des rayons dont les longueurs d'onde étaient un peu plus *petites* que λ_{D_1} ou λ_{D_2}, l'indice de réfraction *diminuait* rapidement quand on s'approchait des raies d'absorption. La valeur de la dispersion anomale près de D_2 était plus grande qu'à proximité de D_1.

Lorsque je répétai moi-même cette expérience, je trouvai qu'en principe tout ce qui précède se confirme; en outre, j'ai pu constater dans le phénomène une particularité dont Becquerel ne fait pas mention et qui n'est pas indiquée non plus dans les figures qui accompagnent son travail. Becquerel dit que si la flamme est riche en sodium, au moment de la mise en place, les raies D_1 et D_2 apparaissent comme de larges bandes sombres et que de part et d'autre de chaque bande le spectre est déformé. D'après ses dessins (voir fig. 1 et 2), cette déformation s'applique uniquement à la lumière située *en dehors* de la région des bandes; les rayons lumineux qui appartiennent à la partie intérieure de cette région, donc à l'entourage plus immédiat des raies D, font totalement défaut. La fig. 1 se rapporte à une portion prismatique de la flamme dont l'arête est tournée en haut; la fig. 2, à la partie prismatique ayant l'arête tournée vers le bas. Dans les deux cas, on a représenté ce qu'on voyait dans la lunette, par conséquent une image renversée.

D_1 D_2

D_1 D_2

Fig. 1 et 2.

La fig. 3 par contre représente le phénomène tel que j'ai pu l'observer moi-même. Les lignes pointillées indiquent la place de D_1 et D_2. Si l'on intercepte la lumière électrique en plaçant un écran entre la flamme et la fente horizontale, les raies D sont encore reconnaissables à deux images de la fente, nettement délimitées mais faiblement lumineuses. La lumière est faible, puisque la flamme se trouve à plus de 70 cm. de distance de la fente verticale et que son rayonnement est presque totalement intercepté par le diaphragme mobile, qui ne laisse arriver à l'objectif de la lunette qu'un faisceau d'environ 0,2 cm.^{2} de section.

Si l'on permet maintenant à la lumière de l'arc de traverser la flamme,

le spectre de la fig. 3 apparaît avec une telle intensité qu'il est impossible de distinguer les raies lumineuses du sodium au milieu des bandes sombres. Par contre, au-dessus et au-dessous du champ visuel, on peut encore observer celles-là *comme les prolongements des quatre flèches lumineuses* qui sont, pour ainsi dire, lancées du spectre horizontal vers la portion obscure.

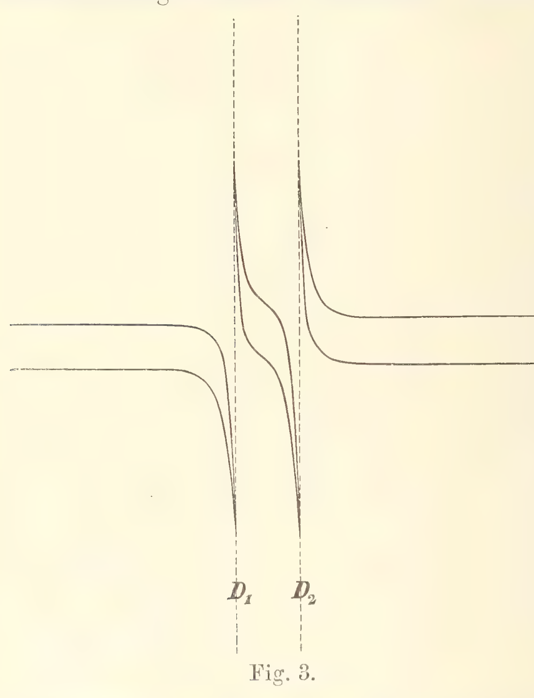


Fig. 3.

En interceptant et en laissant passer alternativement, à diverses reprises, la lumière principale, je me suis assuré que, pour la dispersion en question, la forte lumière des quatre flèches passe, en réalité, d'une manière graduelle à la faible clarté des raies d'émission, tant en ce qui concerne l'intensité que pour la place occupée dans le spectre. Comme spectroscope, je me servais d'un réseau plan à diffraction de Rowland de 47000 raies, dont l'un des deux spectres primaires se distinguait par une intensité lumineuse extraordinaire. A plusieurs reprises, le réticule d'un micromètre-oculaire (dont 65 divisions correspondaient à la distance des raies D dans le premier spectre de diffraction) fut mis au point sur la partie extrême, encore bien visible, d'une pareille flèche, alors qu'il n'était presque plus possible d'apercevoir les raies du sodium de la flamme. J'enlevai ensuite le diaphragme placé près de la flamme et j'interceptai la lumière principale, en sorte que les raies du sodium fussent nettement apparentes, et je mis au point, un certain nombre de fois, sur la ligne d'émission. Il n'y avait entre les moyennes des deux séries d'observations qu'un écart inférieur à 1 division micrométrique; la flèche s'approchait donc de la raie D jusqu'à une distance de 0,01 $\mu\mu$ *au maximum.*

On peut déduire des données de BECQUEREL (*C. R.* 128, p. 146) que les parties des flèches les plus éloignées, sur lesquelles, dans ses expériences, une mise au point était encore possible, se trouvaient à une distance des raies *D* qui s'élevait en moyenne à plus de 0,1 $\mu\mu$.

Je ne m'explique pas très bien à quoi il faut attribuer cette différence dans les résultats; la flamme de BECQUEREL contenait peut-être plus de sodium que la mienne; mais en tout cas, cette circonstance n'eût pas été nécessaire pour la réalisation d'une forte dispersion anomale. Pour l'application aux phénomènes solaires il est précisément de grande importance qu'un rapprochement jusqu'à 0,01 $\mu\mu$ fut constaté.

L'expérience suivante m'a montré d'une façon très concluante la faible largeur de la région d'absorption proprement dite, appartenant à chacune des raies du sodium. Une lentille d'une distance focale de 20 cm. fut placée entre l'objectif de la lunette et la fente verticale, de telle manière que sur cette dernière vînt se former, non plus l'image de la fente horizontale, mais celle de la portion prismatique utilisée de la flamme du sodium. Dans cette image devaient donc converger de nouveau tous les rayons qui avaient traversé la flamme et qui avaient été réfractés dans diverses directions. Et en effet, les raies d'absorption étaient maintenant extrêmement étroites; à certaines places, elles étaient presque totalement recouvertes par les raies d'émission.

En enlevant la lentille susmentionnée on voyait réapparaître à l'instant même les flèches lumineuses au-dessus et au-dessous des bandes sombres, assez larges, dans le spectre déformé.

Il résulte donc de nos expériences, que malgré la largeur considérable des bandes sombres dans le spectre principal, la lumière qui s'y rapporte n'a été absorbée que dans une très faible mesure par la flamme du sodium. Celle-ci a laissé passer presque toutes les ondes lumineuses, même celles dont la longueur offrait une différence à peine sensible avec la longeur d'ondes des raies *D*; toutefois, elle a fait dévier de la ligne droite ces derniers rayons bien plus fortement que les autres portions du spectre situées loin des raies d'absorption.

Nous nous trouvons donc ici en présence d'un cas où le spectre d'absorption d'une vapeur présente de larges bandes sombres qui ne méritent *pas* le nom de bandes d'absorption. La disposition spéciale de l'expérience permettait de voir ce qu'était devenue la lumière qui faisait défaut autour des raies de sodium; mais, si par une cause ou l'autre, cette lumière déviée d'une façon anomale n'avait pu arriver dans le

champ du spectroscope, on aurait sans doute attribué les bandes sombres exclusivement à l'absorption. Dans l'étude des spectres d'absorption des gaz et des vapeurs, on n'a pas toujours exigé de la couche d'absorption, qu'elle eût partout la même densité et que nulle part elle ne pût agir comme un prisme. Et il vaudrait certes la peine d'examiner jusqu'à quel point la dispersion anomale a eu de l'influence dans les cas où l'on a pu observer l'élargissement et aussi le renversement des raies d'absorption.

Mon appareil était disposé de manière que les raies d'absorption fussent étroites, lorsque la lumière principale avait traversé une portion *non* prismatique et assez régulière de la flamme.

Dans cette expérience, l'arrangement qui vient d'être décrit n'est pas favorable pour obtenir des valeurs des indices de réfraction en lesquelles on puisse avoir quelque confiance. Je suis occupé à chercher une meilleure méthode pour y arriver; provisoirement, tout ce qu'on peut affirmer, c'est que la déviation des rayons dont la longueur d'onde se rapproche de très près de λD_1 et de λD_2, était *au moins* 6 à 8 fois plus forte que celle éprouvée dans la flamme prismatique par les parties les plus éloignées du spectre.

Becquerel déclare que, pour des ondulations plus grandes que λD_1 et que λD_2, l'indice peut monter jusqu'à 1,0009; tandis que de l'autre côté des raies d'absorption, l'indice des ondes descend notablement en-dessous de l'unité.

La raie D_2 donne lieu, dans une plus forte mesure que D_1, à des indices de réfraction plus petits que l'unité [1]); près de D_1 et de D_2 les très *grands* indices sont à peu près également représentés.

Il résulte donc de ce qui précède :

1°. que lorsque la lumière émanant d'une source qui donne un spectre continu, traverse un espace où de la vapeur de sodium se trouve disséminée d'une manière irrégulière, les rayons des alentours des raies D dévieront bien plus fortement que les autres de leur direction première. Le maximum de déviation a lieu pour ces espèces de lumière dont la longueur d'onde diffère si peu de λ_{D_1} et λ_{D_2}, qu'on peut à peine les distinguer de la lumière du sodium. Il se peut donc que, d'une

[1]) Dans la fig. 3, p. 158, la flèche supérieure près de D_2 est un peu trop courte en comparaison de celle près de D_1.

vapeur de sodium faiblement lumineuse, dans une direction qui s'écarte de celle des rayons énergiques qui la traversent, semble émaner une lumière assez intense qui présente une ressemblance forte mais trompeuse avec la lumière du sodium, car elle doit son origine à une autre source.

2°. Si l'on examine, au spectroscope, la lumière qui a traversé, à peu près en ligne droite, l'espace rempli de vapeur de sodium, il se peut qu'on trouve, à la place occupée par les raies *D*, de larges bandes sombres par suite de la circonstance, qu'une partie notable de la lumière de cette région a subi une forte déviation et n'a pu atteindre la fente du spectroscope.

De ces deux conséquences, nous appliquerons la première à des phénomènes observés dans les alentours du disque solaire; la seconde, à quelques particularités que nous offrent les taches du soleil.

Supposons que l'arc *ZZ'* (fig. 4) représente une partie du bord du soleil; l'observateur se trouve à une grande distance, dans la direction de *O*. On peut maintenant, à volonté, se figurer que *ZZ'* soit la limite de la

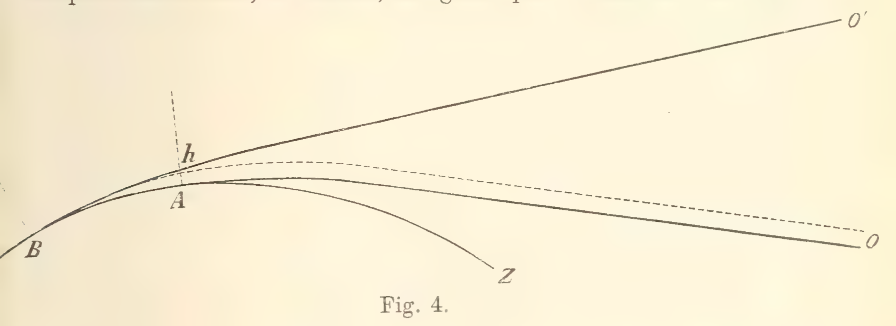


Fig. 4.

photosphère, ou bien qu'en cet endroit se trouve la sphère critique, qui occupe une place si importante dans la théorie du soleil de A. Schmidt. Dans les deux cas, un rayon qui, en un point quelconque *A*, quitte la surface sous un angle d'environ 90° avec la normale, atteindra le point *O* suivant une trajectoire dont la courbure diminue constamment, si nous admettons que la densité de l'atmosphère solaire devient graduellement plus petite dans la direction des normales à la surface. Un rayon qui, dans les mêmes conditions, part de *B*, suit le chemin *BO'* et par suite, n'aboutit pas en *O*; pour l'observateur, placé en *O*, *A* se trouve encore situé juste à l'intérieur du bord du disque solaire; mais la lumière émanant de *B* est invisible pour lui.

De petites irrégularités dans la densité de l'atmosphère le long du chemin AO pourront bien troubler tant soit peu la marche des rayons, mais seulement dans une petite mesure si nous n'attribuons aux gaz qu'un faible indice de réfraction. Ces troubles se manifestent par des entailles peu profondes du bord du disque solaire. De même, les rayons tels que BO' ne s'écartent pas beaucoup de la route qu'ils parcourraient si l'atmosphère était parfaitement tranquille et si sa densité diminuait régulièrement.

Supposons à présent que dans le voisinage de A, au-dessus de la surface limite ZZ' (la photosphère), il se trouve de la vapeur de sodium distribuée d'une manière irrégulière; et figurons-nous cette vapeur peu ou point lumineuse. La plus grande partie du faisceau BO' de lumière blanche n'y éprouve, ainsi que dans les autres gaz présents à cet endroit, qu'une faible réfraction irrégulière; par contre les rayons dont la longueur d'onde diffère peu de λ_{D_1} ou de λ_{D_2}, dévient plus fortement; et la possibilité existe qu'ils suivent le chemin BhO indiqué par une ligne pointillée. Alors on pourra observer de O, à une petite distance Ah au-dessus de A, la lumière qui provient de B (une source à spectre continu) et qui a beaucoup d'analogie avec la lumière du sodium. Toutefois, si on l'examine au spectroscope, cette lumière doit être plus ou moins différente de celle des raies D.

On pourrait penser, que ce sont uniquement les rayons dont l'indice de réfraction *dépasse* la valeur normale, ayant donc des longueurs d'onde un peu plus *grandes* que λ_{D_1} ou λ_{D_2}, qui par le chemin BhO peuvent arriver à l'observateur. Il n'en est pas ainsi cependant; car s'il se trouvait au-dessus de A une couche, comparable à un prisme dont l'arête de réfraction fût perpendiculaire au plan de la figure et dont la base fût détournée de A, alors des rayons à indice plus petit que l'unité pourraient suivre le chemin BhO.

On peut donc s'attendre à rencontrer, dans le spectre de la lumière qui se montre en dehors du disque solaire, les rayons qui sont situés de part et d'autre de chacune des raies D. Seulement, il y a peut être un peu plus de chance de percevoir de la lumière du côté rouge des raies d'absorption, parce que de A vers h la densité diminue plutôt que d'augmenter.

Il est clair d'ailleurs, que c'est tout près du bord qu'on a le plus de chance de voir encore de la lumière qui diffère relativement peu en longueur d'onde de la lumière du sodium; car en cet endroit, il suffit

que l'indice de réfraction diffère peu de la valeur normale pour faire infléchir des rayons de la photosphère dans la direction de *O*. Au contraire, loin au-dessus de *A*, on ne peut en général apercevoir que les rayons qui se distinguent à peine de la lumière *D*.

Ces déductions de la théorie de la dispersion anomale correspondent donc exactement à la réalité des phénomènes observés aux raies de la chromosphère. Ces dernières ont assez souvent une large base et se prolongent en forme de flèche. On pourra comparer, p. ex., la description et les figures qu'on rencontre dans l'ouvrage de LOCKYER „Chemistry of the sun" p. 109 et 111.

C'est surtout pour les raies de l'hydrogène dans le spectre de la chromosphère que cette forme caractéristique saute immédiatement aux yeux.

Il n'y a aucune raison de supposer, que les considérations que nous avons fait valoir pour la vapeur du sodium, perdraient leur valeur pour d'autres gaz et d'autres vapeurs. Pour les uns, la dispersion anomale a déjà été démontrée [1]; pour d'autres on n'a pas encore réussi; mais les théories de la dispersion la prévoient, dans une certaine mesure, pour toutes les substances.

On peut naturellement s'expliquer aussi la forme originale des raies de la chromosphère en se figurant, comme on le fait d'habitude, qu'il existe dans la chromosphère des gaz et des vapeurs métalliques à l'état d'incandescence et d'un rayonnement énergique, dont la densité est très considérable tout près de la photosphère, pour décroître rapidement à une plus grande distance. Dans ce cas, la lumière observée serait tout simplement émise par ces vapeurs incandescentes.

Ce que nous venons d'avancer relativement à l'origine de la lumière de la chromosphère n'exclut nullement la possibilité d'attribuer réellement, en partie du moins, l'émission de ces rayons à un rayonnement propre de gaz incandescents; nous avons fait voir seulement, que *ce peut être aussi de la lumière réfractée de la photosphère*. Un examen comparatif des divers phénomènes observés dans le soleil devra décider quelle est l'interprétation qui conduit aux meilleurs résultats.

Les raies de la chromosphère présentent parfois une allure singulière: des renflements, des ramifications, des excroissances plumeuses, des annexes indépendantes. (Voir LOCKYER l. c. p. 120). Jusqu'ici on n'a pas

---

[1]) WINKELMANN, *Wied Ann.*. 32 p. 439.

trouvé d'autre moyen de se rendre compte de ces anomalies que de recourir au principe de DOPPLER et d'admettre que les gaz rayonnants se rapprochent ou s'éloignent de nous, dans la direction de la ligne visuelle, avec des vitesses extrêmes, qui peuvent atteindre 200 km. par seconde. Ainsi qu'il est reconnu par la plupart des astronomes, cette explication se heurte à de grandes difficultés qu'il n'y a pas lieu de rappeler ici.

Mais, à côté de la théorie de DOPPLER, le principe de la dispersion anomale nous fournit un autre moyen d'expliquer la faculté des gaz d'émettre, dans certaines circonstances, de la lumière qui, quant à la longueur d'onde, diffère des rayons qui caractérisent cette substance.

Supposons p. ex. qu'à quelque distance au-dessus du bord du soleil, il existe de l'hydrogène dans lequel, en certains endroits, il se manifeste des différences de densité extraordinaires. Non seulement ce gaz rayonnera sa lumière propre, mais en certains endroits il fera s'infléchir vers la terre la lumière de la photosphère dont la longueur d'onde est très voisine de la sienne. Il est clair que dans le spectre cette circonstance va se révéler par des excroissances ou des ramifications des raies de l'hydrogène ou par des taches lumineuses isolées dans le voisinage de ces raies.

On pourra surtout s'attendre à observer ces phénomènes si la fente est mise au point sur des protubérances, où se produisent des mouvements violents et où doivent, par conséquent, se présenter des variations de densité considérables.

Bien que notre nouvelle interprétation de ces irrégularités observées dans le spectre, repose sur l'hypothèse de mouvements violents dans l'atmosphère solaire, il est évident que nous ne devons nullement admettre les vitesses énormes qu'exigerait l'explication basée sur le principe de DOPPLER.

On peut donc attribuer une partie de toute la lumière que nous envoient la chromosphère et les protubérances, au rayonnement propre des gaz qui s'y trouvent; une autre partie, probablement assez importante, est de la lumière réfractée de la photosphère, laquelle nous arrive par une voie qui rappelle la „Schlierenmethode" de TÖPLER. Il y a toutefois une différence. Dans la Schlierenmethode, *toutes* les sortes de lumière contribuent à révéler les irrégularités du milieu; en général on n'observe pas de phénomènes chromatiques, puisque, pour la plupart des milieux, la dispersion est *faible* comparativement à la déviation moyenne des rayons.

Au contraire, les gaz de la chromosphère sont visibles avec des colorations caractéristiques, parce que pour des ondes de longueur déterminée, ils ont un indice de réfraction particulièrement grand ou singulièrement faible; dans ce cas, la dispersion est précisément *forte* relativement à la déviation moyenne des rayons.

Si nous laissons de côté pour un instant la radiation propre des gaz de l'atmosphère solaire, alors, pour une disposition radiale de la fente, les raies de la chromosphère les plus longues et les plus claires seront celles, qui correspondent aux raies d'absorption manifestant d'une facon particulièrement forte le phénomène de la dispersion anomale. Or, nous avons déjà pu constater, pour les deux raies du sodium, une différence notable dans la faculté de produire ce phénomène. Si nous supposons — ce qui incontestablement n'est pas risqué — que les diverses raies de l'hydrogène et d'autres gaz de la chromosphère présentent aussi de pareilles différences individuelles, on saisit tout de suite pourquoi, dans le spectre de la chromosphère, certaines raies d'un élément sont longues, d'autres courtes et pourquoi la proportion entre les intensités des raies d'un même élément y est souvent si différente de celle qu'on observe dans le spectre d'émission ou dans le spectre d'absorption de Fraunhofer. Une étude approfondie de la dispersion anomale d'un grand nombre de substances sera naturellement nécessaire afin de pouvoir décider jusqu'à quel point notre théorie permettra de se rendre compte des particularités déjà connues ou à découvrir dans le spectre de la chromosphère. On devra s'assurer, entre autres, si les éléments dont les raies sont les plus apparentes dans la lumière de la chromosphère, sont aussi en réalité ceux qui donnent lieu à une dispersion anomale particulièrement prononcée; c'est là un vaste champ de recherches expérimentales, sur lequel on a à peine mis le pied.

En ce qui concerne la radiation *propre* des gaz, nous trouvons dans la méthode expérimentale ingénieuse des raies longues et courtes, de Lockyer, un excellent moyen pour rechercher l'influence exercée par la température (et la densité?) de la matière radiante sur le spectre d'émission; il doit donc être possible de reconnaître à quelle cause — radiation propre des gaz de la chromosphère, ou bien réfraction anomale de la lumière provenant de couches plus profondes — il faut attribuer en principe les diverses raies de la chromosphère.

Il va de soi que les conclusions à cet égard seront basées sur une connaissance aussi exacte que possible du caractère que présente dans

les divers cas chacune des raies spectrales de l'atmosphère du soleil. Les prochaines éclipses solaires totales nous offriront de nouveau une belle occasion pour observer, jusque dans ses moindres détails, le spectre de la chromosphère dans des conditions favorables, sans être troublé par l'éclatante lumière de la photosphère. Ce sont surtout les observations, faites avec des instruments à dispersion considérable, qui pourront fournir les éclaircissements désirés.

Examinons encore, au point de vue de la dispersion anomale, la „couche renversante" dont on s'est beaucoup occupé et qui, lors des éclipses totales, produit ce qu'on appelle le „flash". Nous avons déjà fait remarquer que la théorie de la dispersion admet en principe la réfraction anomale pour toutes les ondulations, dont les périodes se trouvent dans le voisinage de chacune des périodes de vibration caractéristiques d'une substance; cependant, la valeur de l'anomalie peut être faible. Dans ce cas, en répétant l'expérience décrite pour la vapeur de sodium, les flèches lumineuses seraient courtes et étroites, mais elles auraient néanmoins une grande intensité. Si donc de pareilles substances existent dans l'atmosphère solaire, même à de grandes distances de la photosphère, avec des irrégularités dans la densité du même ordre que celles que nous avons supposées chez le sodium, l'hydrogène etc., la réfraction anomale ne pourra cependant déceler la présence de ces substances que très près du bord du disque solaire et cela seulement pendant quelques instants très courts au commencement et à la fin de la totalité de l'éclipse.

Il est dans la nature des choses que, d'après cette manière de voir, les lignes du „flash" sont très claires; car, en principe, on ne voit pas positivement la radiation propre de ces substances, mais bien de la lumière de la photosphère qui en est très voisine quant à la longueur d'onde. Les gaz n'y possèdent donc pas nécessairement une densité exceptionnellement forte; et de même, leur présence ne doit pas se borner à une couche renversante mince — l'une des conceptions les plus énigmatiques, à laquelle on est arrivé dans la théorie du Soleil, et que l'on a cherché à éviter de différentes façon.

La lumière des raies de la chromosphère et du flash peut être distribuée symétriquement des deux côtés des raies correspondantes de Fraunhofer, de sorte qu'on croit observer une coïncidence avec ces dernières; mais à certains endroits du bord du soleil, doit aussi se présenter le cas que les

raies claires semblent déplacées par rapport aux raies d'absorption. Et en effet, d'après la variation de densité des vapeurs, ce seront tantôt principalement les rayons à indice très grand (et par suite à λ plus grand) tantôt surtout les rayons à très faible indice (par conséquent à λ plus petit) qui seront infléchis vers nous.

Il est naturel que dans l'ensemble la densité des gaz de l'atmosphère solaire décroîtra plutôt que d'augmenter, à mesure qu'ils se trouvent plus loin du centre; et nous pouvons nous attendre (d'après ce que nous avons fait observer à propos de la fig. 4) qu'un déplacement des raies claires par rapport aux raies de Fraunhofer sera plus fréquent du côté des *grandes* ondulations que du côté des petites.

Il est probable qu'il faudra prendre des photographies des éclipses avec des spectrographes à fente, de grand pouvoir dispersif, pour rendre ces particularités nettement visibles. Et peut-être observera-t-on même dans plusieurs raies de la chromosphère un mince noyau obscur [1]).

C'est pourquoi nous émettons l'opinion suivante en ce qui concerne la portion de l'atmosphère solaire située en dehors de ce qu'on appelle la photosphère.

Les divers éléments, dont la présence dans l'atmosphère du soleil a été déduite des observations spectrales, s'y trouvent bien plus répandus qu'on n'était porté à le croire en se basant sur la forme des phénomènes lumineux; même jusqu'à de grandes distances ils peuvent exister partout en dehors de la photosphère et n'être visibles cependant qu'en quelques endroits; leur rayonnement propre contribue peu (sauf quelques exceptions peut-être, telles que l'hélium et le coronium) à les rendre visibles; les distances auxquelles on croit voir la lumière caractéristique de ces substances en dehors du bord du disque solaire, sont déterminées prin-

---

[1]) Dans quelques spectogrammes, obtenus lors de l'éclipse de 1893, W. Campbell (*Astroph. Journ.* Vol. XI N°. 3, Avril 1900) vient de trouver des déplacements de raies et d'autres particularités, dont l'explication semble découler immédiatement des considérations ci-dessus.

De même, certaines observations de Mascari (Sullo allargamento e sdoppiamento delle righe dello spettro solare. *Mem. Spettr.* 27, 83—89. Ref.: *Naturw. Rundsch.* 13, 618) dont je n'ai eu connaissance que tout récemment, sont en concordance parfaite avec la façon dont doivent se comporter d'après notre théorie les raies de la chromosphère.

cipalement par les variations locales de leur densité en connexion avec la faculté de faire naître une dispersion anomale.

Pour finir, encore quelques observations sur ce que nous laissent voir les taches du soleil. Dans le spectre des taches, plusieurs des raies de Fraunhofer se montrent fort élargies (voir p. ex. la figure p. 100 dans la „Chemistry of the Sun" de LOCKYER). On l'a attribué à la présence de gaz absorbants très denses et on a pensé que les bandes larges étaient exclusivement un effet d'absorption. La question se pose s'il ne faut pas appliquer ici la seconde conséquence que nous avons déduite (p. 160) des phénomènes de réfraction dans une flamme de sodium.

Partons de l'idée, qu'il se présente dans une tache solaire de grandes différences de densité, dues, p. ex., à d'énergiques courants verticaux ou, d'après FAYE, à des tourbillons dans la masse du soleil. Le plus souvent on se représente le siège du phénomène situé au niveau de la photosphère, ou du moins non loin de là, au-dessus ou au-dessous. Si maintenant toute la masse, qui se trouve à l'intérieur de la photosphère, est en réalité nettement distincte de l'atmosphère située au-dehors, en ce sens qu'elle rayonne de toutes parts et assez uniformément une forte lumière à spectre continu, tandis que l'atmosphère n'est que faiblement lumineuse, il n'est guère possible d'expliquer la teinte sombre des taches et l'élargissement des raies de Fraunhofer, par l'existence de réfraction normale et anomale dans les diverses parties de la tache. On est forcé alors de rapporter le phénomène à des variations de température, à un pouvoir rayonnant plus faibles, une condensation à l'absorption plus forte etc., ainsi qu'on l'a fait généralement.

Mais il en est autrement, si on a recours à la théorie d'A. SCHMIDT, d'après laquelle le bord du soleil ne serait qu'une pure illusion optique, produite par la réfraction régulière dans une masse gazeuse non franchement délimitée. A ce point de vue, la surface apparente de la photosphère n'est autre chose qu'une sphère critique, caractérisée par cette propriété que son rayon est égal au rayon de courbure de rayons lumineux horizontaux qui circulent dans sa surface. Il n'est nullement question de discontinuité dans la distribution de la matière de part et d'autre de cette surface sphérique. Dans l'intérieur de la sphère critique, la densité moyenne de la matière et son pouvoir rayonnant augmentent encore graduellement; et c'est seulement à une grande profondeur que l'état de la substance doit être de telle nature, qu'elle rayonne de la lumière à spectre continu.

Le cercle ZZ' de la figure 5 représente l'intersection de la sphère critique avec l'écliptique; la terre se trouve dans la direction MA. Supposons qu'on aperçoive une tache au centre du disque solaire; elle se projettera donc en P sur la sphère critique.

Admettons à présent qu'à partir du centre P de la tache, la densité augmente dans tous les sens, de sorte qu'il y ait là, de place en place, des couches sensiblement concentriques affectant la forme de cylindres et ayant pour axe la ligne visuelle. Il se pourra, selon SCHMIDT (ainsi qu'on peut le constater aisément) que les rayons de lumière, tels que pA et qA, qui subissent la réfraction normale, aient parcouru des chemins tels que rp et sq p. ex.; et par suite, ils pourront émaner, non du centre qui est le plus lumineux, mais de portions du soleil qui offriront néanmoins un rayonnement énergique. Ils fournissent la lumière blanche du noyau et de la pénombre, lesquels il est vrai, par un effet de contraste, paraissent sombres par rapport aux autres parties du disque solaire, mais qui cependant présentent toujours un éclat relativement prononcé encore.

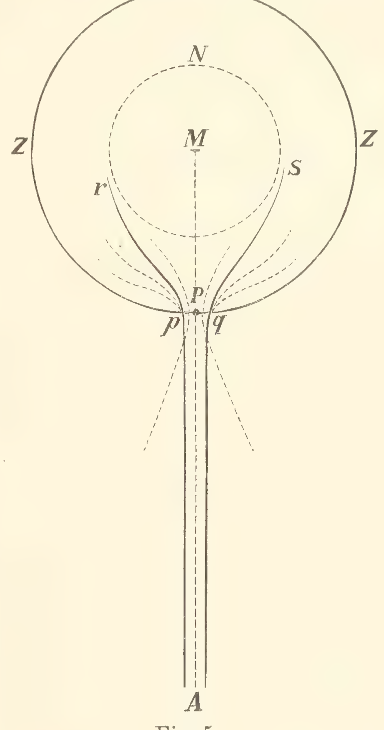


Fig. 5.

Il est possible que, par suite de petites irrégularités dans la distribution cylindrique de la densité tout autour de P il parte aussi parallèlement à PA des rayons qui ont suivi une autre route située fort peu en dehors de l'angle solide rPs.

Mais les rayons qui ont subi une dispersion anomale et qui néanmoins atteignent notre œil parallèlement à PA, auront suivi des directions présentant une variété bien plus grande, et ne proviennent pas nécessairement en si grand nombre de la partie centrale du soleil dont le pouvoir lumineux est énergique.

De toute la lumière du noyau solaire à rayonnement puissant (lequel sera figuré p. ex. par tout ce qui se trouve en dedans de la sphère N)

qui sort dans le voisinage de P, les rayons dont l'indice de réfraction est anomalement grand ou anomalement petit seront bien plus fortement disséminés dans toutes les directions, (par suite des irrégularités locales dans la densité), que les rayons à indice de réfraction normal.

Comme conséquence, en regardant de A dans la direction de P, on ne pourra, de ces rayons à réfraction anomale, recevoir dans l'œil qu'une partie plus faible que de la lumière réfractée normalement. Ces rayons semblent donc faire défaut dans le spectre de la tache: on voit élargie la raie de Fraunhofer.

Alors que nos considérations sur la lumière de la chromosphère étaient indépendantes de l'idée qu'on se forme de la nature de la photosphère, l'explication succincte que nous venons de donner ici du phénomène des taches, est basée en partie sur la théorie de SCHMIDT; cette explication subsiste donc ou tombe avec cette théorie.

Et si des recherches ultérieures démontraient qu'en réalité les raies qui le plus souvent se montrent élargies dans le spectre des taches, sont aussi précisément celles qui produisent une forte dispersion anomale, alors ce résultat pourrait à son tour servir d'appui à la théorie du soleil de SCHMIDT.

Il n'est d'ailleurs pas difficile de se rendre compte que désormais il y aura concurrence entre le principe de la réfraction anomale et celui de DOPPLER là où il s'agit d'expliquer un grand nombre d'irrégularités, telles que celles qu'on a observées dans certaines raies de Fraunhofer, tant près du bord du soleil qu'aux endroits où existent des facules ou des taches; on pourra comparer p. ex. les figures qu'on trouve dans les ouvrages de LOCKYER „Chemistry of the Sun" p. 122 et 123; de YOUNG, „The Sun" p. 157 et 210 et de SCHEINER, „Die Spectralanalyse der Gestirne" p. 349.

Pareils phénomènes *peuvent* donc être une conséquence de la réfraction, alors qu'on a pensé jusqu'à ce jour qu'il n'y avait qu'un seul moyen de les expliquer: c'était d'admettre des vitesses énormes suivant la ligne visuelle.

Ce qui précède suffira pour démontrer que la dispersion anomale rend aisément compte d'un grand nombre de phénomènes du soleil. Quoi qu'il en soit, toute théorie qui cherchera à les expliquer, devra désormais, dans une large mesure, se préoccuper des lois de la réfraction.

LE MECANISME DE LA FORMATION DES FRACTURES DU CRANE

PAR

D. MAC GILLAVRY.

On a déjà fait des recherches multiples sur la manière dont se forment les fractures du crâne. Dans ce but, on a rassemblé des matériaux cliniques et anatomo-pathologiques nombreux qui augmentent de jour en jour, par les expériences sur les cadavres, sur des têtes détachées du tronc, sur des crânes entiers ou des demi-crânes isolés. Après que cette question eût donné lieu à bien des controverses, on en est arrivé finalement, dans les livres classiques, sauf quelques traités français, à adopter un point de vue déterminé; et l'on pense avoir trouvé l'explication de la manière dont se produisent les fractures du crâne que l'on est à même de constater.

C'est la théorie dite des fêlures de von Wahl qui constitue la base de cette interprétation. Cette théorie a le grand avantage d'être simple et de pouvoir, paraît-il, rendre compte de toutes les formes de fractures. Et cependant, plus je l'ai étudiée, moins elle m'a satisfait; un examen personnel des ouvrages existants, m'a fait douter bientôt de l'exactitude de quelques-unes des idées de von Wahl; et finalement, j'en suis arrivé à considérer sa théorie comme inadmissible pour la plupart des fractures du crâne. Après beaucoup de recherches et des méprises réitérées, j'ai fini par trouver une explication, qui me paraît satisfaire à ce postulatum, de s'appliquer à toutes ou presque toutes les formes de fractures; et qui, à mon avis, peut remplacer l'opinion actuellement en cours.

En premier lieu, je me crois obligé de faire voir que la théorie de von Wahl est insoutenable; on voudra donc bien me pardonner si

je soumets à une critique quelque peu détaillée les idées de cet auteur. Je commence donc par en reproduire une relation nette et succincte, telle que von Wahl l'a développée lui-même dans le compte-rendu d'une conférence faite en avril 1888 dans la „Deutsche Gesellschaft für Chirurgie" [1]).

„Denkt man sich ein elastisches Hohlgebilde, wie den Schädel, aus „*vertikalen*, im jeweiligen Druckpole [2]) zusammenlaufenden und *hori-„zontalen*, dem Aequator parallelen, neben einander gelegenen *Kreisbogen* „zusammengesetzt, so werden die in der Richtung des Druckes liegen-„den Durchmesser der vertikalen Bogen bei äusseren Gewaltwirkungen „*verkürzt*; die rechtwinklig zu ihnen gestellten Durchmesser der hori-„zontalen Bogen dagegen *verlängert*. Da nun mit dieser Verkürzung „und Verlängerung der Durchmesser nothwendigerweise auch eine „Formveränderung der vertikalen Kreisbogen Hand in Hand gehen „muss, so ergiebt sich daraus, dass bei Ueberschreitung der Festigkeits-„grenze die Kontinuitätstrennung der Schädelwand *nur* (sic) im Bereich „dieser vertikal und horizontal gestellten Kreisbogen erfolgen kann, „mit andern Worten, dass am Schädel *nur zwei Frakturmöglichkeiten* „*gegeben sind*, nähmlich ein Bruch der *horizontalen* Bogen, welcher im „Meridian, also in der Richtung des Druckes verläuft, und ein Bruch „der *vertikalen* Bogen, welcher rechtwinklig zur Druckachse, in *einem* „*Parallelkreise* dahin zieht. Die Formveränderung der horizontalen „Kreisbogen durch Verlängerung ihrer sämmtlichen Durchmesser kann

---

[1]) Von Wahl (Dorpat) Demonstration einer Sammlung von Frakturen der Schädelbasis. *Bericht über die Verhandl. d. deutschen Gesellschaft f. Chirurgie.* XVII Kongress. 4—7 April 1888.

Beilage z. Centralbl. f. Chir. XV 1888, No. 24, p. 23—25.

[2]) En comparant le crâne à une sphère et nommant l'endroit ou le point de la pression *pôle de pression*, on est arrivé à appliquer aux fractures du crâne la nomenclature géographique. Je suivrai cette pratique. Les grands cercles qui passent par le pôle de pression s'appellent *méridiens*, et les fractures qui ont lieu suivant un méridien se nomment *fractures méridiennes*. Les petits cercles situés concentriquement autour du pôle sont des *cercles de latitude*. Les fractures qui ont lieu suivant un cercle de latitude peuvent être dénommées des *fractures en latitude*; toutefois on les appelle le plus souvent des *fractures annulaires*. Le cercle de latitude situé à 90° du pôle de pression, c'est *l'équateur*. Le diamètre qui passe par le pôle se nomme *axe* ou *axe de pression*. En outre, von Wahl dispose l'axe verticalement.

„nur als eine *Vergrösserung*, als eine gewaltsame Auseinanderzerrung „der Moleküle gedacht werden, und da dieselbe von *innen* aus bewirkt „wird, so bezeichnen wir den Bruch dieser Bogen als Berstungsbruch. „Die Kontinuitätstrennung beginnt stets in der *kürzeren Tabula vitrea*, „und zeigt hier gewöhnlich auch eine grössere Ausdehnung als in der „Tabula externa. Die Formveränderung der vertikal gestellten Bogen „durch äussere Gewaltwirkungen besteht zunächst in einer Flachlegung, „in einer Streckung von aussen her. Findet diese Flachlegung nur in „einer begrenzten Anlagepartie der Schädeloberfläche statt, und schrei- „tet sie rasch — wie bei stossenden Gewalten — bis zur *Einbiegung* „fort, so wird ein Bruch erzeugt, welcher den Druckpol gewissermassen „umkreist, von der *äusseren Tafel* her beginnt und hier auch meist „grössere Dimensionen aufweist, als an der Tabula vitrea.

„Diesen Bruch können wir zum Unterschied von dem oben gebil- „deten Berstungsbruch als *Biegungsbruch* oder *Impressionsbruch* auffas- „sen. Das Zustandekommen dieser beiden Bruchformen hängt nun „wesentlich von den physikalischen Eigenschaften der Gewalten ab, „welche auf den Schädel einwirken, und von der Art und Weise, wie „sich der Schädel gegen diese Eigenschaften verhält.

„Die von Messerer genau untersuchte *Druck-* und *Stosswirkung* fin- „det sich in den äusseren Gewalten wohl meist in der Weise vertreten, „dass die eine oder die andere Komponente überwiegt, mit andern „Worten, dass im gegebenen Falle entweder mehr die *Druckkomponente* „oder die *Stosskomponente* zur Geltung kommt. Bei allmählich fortschrei- „tender *Kompression* des Schädels werden die Anlagepartieen meist nur „wenig verändert, die Formveränderung breitet sich auf den ganzen „Probekörper aus, durch Verlängerung der rechtwinklig zur Druck- „achse stehenden Durchmesser kommt es zur Erweiterung der horizon- „talen Kreisbogen, zu *Berstungsbrüchen*, welche parallel zur Druck- „richtung im *Meridian* verlaufen und, natürlich zuerst in den schwä- „cheren spröderen Partieen des Schädels, also vorzugsweise in der „*Schädelbasis* erscheinen. Je nach der Richtung des Druckes können „wir somit *transversale, longitudinale* oder *diagonale* Basisbrüche unter- „scheiden. Bei den *stossenden* Gewalten schliesst dagegen die kurze „Dauer der Einwirkung eine Uebertragung auf die entfernter liegenden „Teile aus. Die Anlagepartieen sind eingedrückt oder lochförmig aus- „geschlagen, es werden Biegungs- oder Impressionsbrüche erzeugt „während Berstungsbrüche vollständig fehlen können.

„Sind in der Gewalteinwirkung aber beide Komponente vertreten, „d. h. ist neben die Stosskomponente auch noch eine Druckkompo- „nente vorhanden, oder umgekehrt, so sehen wir *beide* Bruchformen, „neben Biegungsbrüchen auch noch meridionale Berstungsbrüche „erscheinen und damit das gleichzeitige Vorkommen beider Bruchfor- „men hinreichend erklärt.''

Ce qui frappe en premier lieu, c'est le contraste rigoureux établi par von Wahl entre des fractures méridiennes par fissures résultant d'une compression et les fractures annulaires de flexion ou de dépression dues à des chocs.

Cependant lorsqu'on examine une collection quelconque de fractures du crâne autopsiées, où l'on a noté en même temps la nature de la violence, on rencontre presque toujours des fractures méridiennes, quand on trouve rapporté un choc typique; p. ex. coup sur le front ou sur la face latérale de la tête, chute sur l'arrière-tête, etc.

Si l'on consulte p. ex. la statistique de Dulles [1]), on trouve que sur 119 fractures, 111 sont des fractures méridiennes, alors que dans la plupart des cas le trauma doit être à coup sur considéré comme un choc. Il est même très commun, lorsqu'on rencontre une fracture méridienne isolée sans aucune trace de fracture annulaire autour de l'endroit où s'est exercée la pression, que le procès-verbal mentionne précisément le choc comme cause de la fracture.

Et réciproquement, là où toute action de choc fait défaut, on trouve néanmoins qu'il se présente des fractures annulaires conjointement avec des fractures méridiennes.

Si l'on abandonne à présent l'assertion de von Wahl sur les conséquences du choc ou de la pression et qu'on ne s'attache plus à la simultanéité du choc et de la fracture annulaire, de la compression avec une fracture méridienne, on pourrait encore supposer que le raisonnement de cet auteur doit être admis quand même et que, quelle que soit la nature du trauma, c'est toujours autour de l'endroit où la pression a eu lieu, qu'il se forme une dépression capable de produire une fracture annulaire; tandis qu'à distance et surtout à l'équateur, le prolongement

---

[1]) Charles W. Dulles. *The mechanism of indirect fractures of the skull.* 2 Fig.; XVII Plates. Philadelphia 1886. Reprinted from the *Transactions of the college of physicians of Philadelphia.* February 3, 1886.

du cercle de latitude est tel, qu'à la fin il peut se briser au point le plus faible, ce qui produit une fracture méridienne. C'est là d'ailleurs l'idée première de von Wahl, telle qu'il l'a publiée tout d'abord dans Volkmann's Sammlung [1]).

Toutefois, on doit toujours trouver alors que la fracture rayonne du point le plus faible, qui est son point de départ, des deux côtés dans la direction du méridien.

Selon von Wahl, cet endroit le plus faible est situé dans la base; les fractures devraient donc s'étendre de part et d'autre de cette base.

Or ceci est tout à fait en contradiction avec le véritable état des choses.

On trouve, il est vrai, que les fractures méridiennes suivent toujours le méridien qui divise sensiblement la base en deux moitiés, et c'est précisément ainsi qu'Aran [2]) l'a signalé déjà en 1844 comme une loi constante; mais on voit en même temps, qu'elles s'étendent de l'endroit de la pression jusqu'à la base; et, bien que par une ou plusieurs ramifications elles puissent pénétrer dans la base ou passer par celle-ci, le centre de la fracture n'est jamais situé dans la base même [3]).

Avant von Wahl, on avait toujours considéré la base comme la partie la plus résistante du crâne. Pour justifier sa théorie, von Wahl a cru devoir admettre qu'elle en était la plus faible. sans jamais en fournir la preuve. Il ne pourrait en être ainsi que si von Wahl pouvait montrer que ses fractures méridiennes par fêlure commençaient dans la base; et c'est juste cette démonstration qu'il n'a jamais donnée. Ce qui est plus fort, c'est que Hermann [4]), un élève de von Wahl, a fait voir de la manière la plus évidente, que les fractures méridiennes commencent hors de la base et n'atteignent celle-ci que d'une façon accessoire.

Il n'est vrai qu'on peut encore y trouver ses apaisements et dire: en

---

[1]) Ed. v. Wahl. Ueber Fracturen der Schädelbasis. Volkmann's *Sammlung klin. Vorträge*, No. 228, 13 März 1883, pp. 26.

[2]) A. Aran. *Recherches sur les fractures de la base du crâne Arch. gén. de Méd.* 4 Sér. Tome VI Paris 1844.

[3]) Lors d'une compression double, il se peut qu'accessoirement la base bâille le plus fort sans que pour cela la fracture ait commencé à la base. Nous y reviendrons plus loin (page 187).

[4]) Hermann. Experimentelle und casuistische Studien über Fracturen der Schädelbasis. *Inaug. Diss. Dorpat.* 1881.

principe, le raisonnement de von Wahl est correct et la fracture méridienne se produit par une tension transversale au méridien, dûe à l'élargissement des cercles de latitude. N'importe où il se trouve, c'est le point le plus faible qui cède tout d'abord; et la fracture commence en cet endroit de moindre résistance pour se propager des deux côtés suivant le méridien.

Toutefois, il se présente ici une objection sérieuse: pourquoi l'endroit le plus faible se trouve-t-il alors constamment dans le méridien, qui relie le point de pression à la base suivant la route la plus courte?

Et en effet, c'est toujours suivant ce méridien que la fracture se propage, peu importe où existe le point de pression. Cette observation est, à mon avis, la plus décisive pour faire voir que l'explication de la formation des fractures méridiennes, telle que von Wahl l'a formulée, est insuffisante.

Il n'y a pas à nier, que les tensions qui se produisent par le défoncement d'un ou plusieurs endroits du crâne, existent réellement et nous continuerons à en tenir compte. C'est une question très difficile, de savoir comment la tension s'étend à la surface du crâne. Toutefois, nous pouvons bien trouver à ce sujet quelques données et sous ce rapport le travail original de von Wahl a une valeur très grande, bien que, je pense, il s'y soit aussi glissé beaucoup d'erreurs.

Du moment que je ne trouvais plus mes apaisements dans la théorie de von Wahl, il était tout naturel de rechercher si dans les anciennes idées mises à l'écart, ou dans les plus récentes non encore admises, il y avait des raisonnements qui pourraient me satisfaire davantage. Dans l'ensemble, cela ne m'a pas réussi; mais je dois dire cependant, que chaque observateur consciencieux a ajouté sa pierre à l'édifice et que j'ai pu utiliser parfaitement une grande partie des exposés des divers auteurs; et, en les condensant d'après ma méthode, je suis arrivé à une interprétation satisfaisante.

Dès les temps les plus reculés, les observateurs étaient frappés de ce fait, que les fractures du crâne n'existent pas seulement à l'endroit où s'exerce la violence, mais qu'elles peuvent se trouver même à une grande distance de ce point.

En France, dans la seconde moitié du siècle précédent, on pensait en avoir trouvé la solution dans l'élasticité du crâne. Par l'effet d'un coup, p. ex., le crâne entrerait en vibration à partir d'un point déterminé; cette vibration pourrait atteindre le côté opposé et y briser le

crâne, les effets s'ajoutant. Ce phénomène reçut le nom de *contre-coup.*

On ne peut naturellement rien objecter à la propagation des vibrations; mais l'explication du fait, que ces vibrations brisent une partie déterminée du crâne plutôt qu'une autre, fait totalement défaut. Il n'est donc pas étonnant qu'on ait abandonné la théorie des vibrations; toutefois nous y ferons cet emprunt, que la vitesse de propagation des vibrations est très considérable. Celle-ci a lieu pour une part le long de l'os, et d'autre part, par le contenu du crâne.

Par conséquent, tout trauma pourra influencer le crâne tout entier, si le temps pendant lequel il agit est suffisant pour qu'il puisse se propager sur la totalité de la boîte crânienne. Cette vitesse de propagation dans la boîte et dans son contenu est très grande (vraisemblablement plus de 1600 m. par seconde) et c'est ainsi que toute déformation locale entraîne rapidement un changement de forme dans tout le crâne. On peut affirmer, que seules les balles du fusil moderne de petit calibre, et seulement dans le tir à courte distance, peuvent faire naître des déformations locales si rapides que nous pouvons négliger leur effet sur les autres parties du crâne. Dans tous les autres cas, il se produit toujours un changement de forme complet, ce qui fait d'une question exclusivement dynamique une autre essentiellement statique.

Ces questions statiques se laissent plus aisémement résoudre par voie expérimentale, puisque l'on peut étudier les modifications lentement et l'une après l'autre, ce qui est une grande simplification.

La „*théorie de l'irradiation*" d'ARAN [1]) présente les faits sous un nouveau point de vue. Les conclusions de cet auteur peuvent se résumer comme suit:

1. Jamais ARAN n'a rencontré une fracture de la base résultant d'un coup, sans qu'il se présentât en même temps une fracture directe.

2. Les fractures de la voûte atteignent la base par „*irradiation*", sans que les sutures exercent aucune influence sur leur propagation.

3. Elles suivent le plus court chemin vers la base (la courbe du plus court (sic) rayon [2]).

---

[1]) T. A. ARAN. Recherches sur les fractures de la base du crâne. *Arch. gén. de Méd.* 4e sér. Tome VI pp. 180—209 309—347. Paris 1844. Mentionnées e. a. par Ch. W. DULLES l. c. p. 16.

[2]) Par l'assimilation du crâne à une sphère, ce plus court chemin est l'arc

4. Elles se circonscrivent généralement à certaines régions du crâne (lesquelles correspondent aux trois fosses) et elles suivent une direction déterminée.

5. Les fractures de la voûte coïncident parfois avec des *fractures indépendantes* de la base; mais alors il y a toujours „ébranlement” et il se présente à la fois un grand nombre de fractures.

Les conclusions, pour autant qu'elles sont une description des faits, sont exactes en principe; et pour interpréter ces derniers, toutes les théories devront en tenir compte.

Le seul côté théorique ici, c'est l'irradiation des fractures de la convexité vers la base. Néanmoins, ARAN ne fait rien autre chose que de donner un nom au fait observé, sans élucider le pourquoi de la chose. Dès qu'une fracture s'est produite, si l'effort n'est pas encore épuisé, les particules environnantes seront toujours disjointes. En règle générale, il y aura extension de la fracture plutôt que formation d'une nouvelle, à une autre place. On peut appeler ceci une irradiation; et dans ce sens, il y a toujours irradiation, n'importe où la fracture commence. Quant à la raison pour laquelle ce développement s'effectue dans la direction de la base, il n'en est point donné d'explication.

Après ARAN, en 1873, FÉLIZET [1]) fait à son tour une tentative pour justifier la formation constante de certains types déterminés de fractures. Il trouve bien qu'il existe de petites fractures isolées, ce qu'on appelle des creux ou enfoncements; mais sa statistique relate surtout des cas où la fracture s'étend du point contusionné à la base. Or, pour donner une idée des portions du crâne qui peuvent être engagées dans une fracture, il les a toutes indiquées dans la planche I de sa monographie sur une seule et même base et ainsi s'est manifestée aussitôt cette circonstance, qu'il y a une portion déterminée de la base qui était toujours demeurée non fracturée. Il est fort regrettable que ce dessin instructif, qui figure dans les anciennes éditions du livre classique de KÖNIG, ait été omis plus tard, évidemment sous l'influence de la doctrine de VON WAHL, comme ne cadrant pas avec cette dernière.

Le fragment qui, dans les cas cités par FÉLIZET, n'éprouve jamais de

---

d'un grand cercle; c'est donc la courbe du plus grand rayon et non celle du plus petit.

[1]) FÉLIZET, *Recherches anatomiques et expérimentales sur les fractures du crâne* (12 gravures dans le texte, 13 planches). Paris 1873.

fracture et qui est constitué principalement par le clivus Blumenbachi, est appelé par cet auteur „centre de résistance". Plus tard, il est vrai, on a trouvé que dans des cas exceptionnels le choc peut aussi fendre ce fragment osseux; mais c'est toujours la conséquence du prolongement d'une fracture par l'effet d'une pression continuée. Les fractures ne commencent jamais en ce centre de résistance et ceci prouve suffisamment que cette portion du crâne en est la partie la plus solide. Elle se trouve dans la base; et avec les autres fortes pièces que FÉLIZET nomme les „murs boutants", elle rend la base particulièrement forte malgré les trous qui s'y présentent. Ces murs boutants ce sont les deux rochers et les deux grandes ailes du sphénoïde. Il s'y ajoute la crista galli ou pièce nasofrontale et le condyle occipital. D'autre part nous voyons que la loi d'ARAN est confirmée en principe par la statistique de FÉLIZET, bien que ce dernier n'eut pas lui-même appelé l'attention sur ce point.

Voici comment FÉLIZET se représente ce qui doit se passer: Par un trauma, qui atteint un point de la convexité, la partie qui se trouve entre les deux murs boutants voisins est enfoncée. A cause de la résistance des piliers, c'est surtout l'arc compris entre ceux-ci qui se déprime, ce qui fait écarter ces piliers. La fracture commence à l'endroit de l'effort, irradie de là, entre les murs boutants, vers la base et elle reste ainsi dans une fosse déterminée du crâne. FÉLIZET examine ensuite, pour chacune de ces fosses, les chemins le plus ordinairement suivis par la fracture.

„Le redressement de la courbe qui sépare deux murs boutants, voilà „quel est, si nous ne nous trompons, le phénomène fondamental, le „*mouvement primitif* qui nous frappe dans l'étude du mécanisme de toutes les fractures, etc.... [1]).

Voilà donc comment s'exprime le bon sens français. Cependant si la force qui produit la fracture est grande, celle-ci peut aller plus avant; et alors que le fragment central de la base continue à résister, la fracture pénètre par un des piliers pour arriver dans la fosse la plus voisine. On trouve encore des endroits de prédilection spéciaux où la fracture coupe les piliers. Des foramina ou des sillons déjà existants sont déjà des indices dans la recherche de ces points les plus faibles.

---

[1]) FÉLIZET, l. c. p. 86.

Ainsi donc, cette irradiation de la fracture vers la base, sur laquelle Aran insiste, est laissée par Félizet à l'arrière plan, ainsi que nous l'avons déjà dit; et il considère cette circonstance plutôt comme un fait accidentel. Il signale lui-même quatre cas où une fracture qui a commencé à la convexité (obs. 3, 16, 17, 31) s'est dirigée *transversalement* à la direction vers la base, ce qui est en contradiction avec la loi d'Aran.

Dans ces cas toutefois, la direction de la violence n'était pas normale au crâne, ce que Félizet fait d'ailleurs remarquer lui-même.

En examinant de près l'ensemble des vues de Félizet, on s'aperçoit qu'il laisse entièrement de côté l'élasticité du crâne entier pour attacher uniquement de l'importance à l'aplatissement d'un segment situé entre deux piliers.

C'est là le côté faible du raisonnement de Félizet. Des recherches avaient été faites déjà en 1854 par V. Bruns [1]) et en 1880 par Messerer, sur l'élasticité du crâne; et elles avaient fait voir que cette élasticité est un facteur qui ne peut être négligé.

Ce sont surtout les recherches de Messerer [2]) qui ont servi de point de départ à la première publication de von Wahl [3]). Dans ce mémoire, von Wahl développe in extenso sa manière de voir, et comme celle-ci s'applique principalement à la manière dont, selon lui, la pression peut modifier la forme du crâne à cause de ses propriétés élastiques, il me faudra aussi analyser cet exposé d'une façon plus détaillée.

Des recherches faites par ses élèves avaient mis de nouveau en évidence ce vieil axiome, qu'il y a corrélation entre la direction de l'effort et celle de la fracture.

C'est ainsi qu'Arnold Schwartz [4]) a trouvé qu'une pression latérale du crâne détermine une fracture de la fosse médiane; pour un trauma sagittal, il se produit une déchirure sagittale de la base et une fracture

---

1) Bruns. Die chirurgischen Krankheiten und Verletzungen des Gehirns. Tübingen 1854.

2) Messerer. Ueber Elasticität und Festigkeit der menschlichen Knochen. Stuttgart 1880.

3) Ed. von Wahl. Ueber Fracturen der Schädelbasis. Volkmann's *Sammlung klin. Vorträge*, No. 228, 13 März 1883, 8°. pp. 26.

4) Arn. Schwartz. Zur Statistik der Fracturen der Schädelbasis. In Diss. Dorpat. 1872, p. 51.

diagonale pour un trauma temporo-pariétal. HERMANN [1]) a constaté que les fractures de la base prenaient constamment la direction suivant laquelle l'effort s'était produit ou bien qu'elles étaient parallèles à cette direction; par conséquent, qu'il fallait les considérer non comme des fractures irradiantes, mais comme des fractures par compression ou par fissure.

De fait, nous voyons que les résultats s'accordent sensiblement avec l'ancienne loi d'ARAN. La différence consiste uniquement en ceci, qu'on ne parle plus à présent d'irradiation mais de fêlure. Toutefois, suivant les traces de MESSERER, VON WAHL y ajoute que l'origine de la fêlure doit se trouver à l'équateur. Ainsi que nous l'avons déjà fait observer plus haut (page 175), HERMANN a insisté formellement sur cette circonstance que c'est précisément la base qui souvent est partiellement épargnée, de sorte que VON WAHL peut difficilement s'appuyer sur ces expériences dans le développement de ses idées. Il le fait cependant, parce que pour sa théorie et pour celle de MESSERER l'origine de la fêlure dans l'équateur est indispensable.

Il s'exprime de la manière suivante:

„Aus diesen Versuchen (les expériences d'HERMANN) ergiebt sich ganz „unzweifelhaft, *dass bei Compression die Elasticität in toto* in Anspruch „genommen wird, ferner dass die Convexität den grössten Festigkeits-„modul besitzt, und dass die Berstung fast unter allen Umständen „in einem Meridian erfolgt, welcher den Aequator in der Schädelbasis schneidet. (sic.)

„. . . . . . Es ergiebt sich endlich zur Evidenz, dass die Continuitäts-„trennung stets in der Richtung der einwirkenden Gewalt, bei querer „Compression in querer oder frontaler Richtung, bei sagittaler Com-„pression in longitudinaler Richtung, bei schräger Compression dagegen „in diagonaler Richtung erfolgt, und dass der Bruch *entfernt* von den „gedrückten Polen beginnend im Laufe des Meridianbogens nach bei-„den Seiten hin zu den Polen ausstrahlt."

Après les objections que j'ai fait valoir relativement à cette interprétation, je ferai observer seulement que l'expression „dans la direction de la force" est très mal choisie. Car lorsque la base se trouve

---

[1]) HERMANN. Experimentelle und casuistische Studien ueber Frakturen der Schädelbasis. In. Diss. 8° Dorpat 1881.

juste à l'équateur, ce qui pour une compression quelconque n'est pas absolument nécessaire; et que la fracture, après avoir commencé réellement à la base, s'étend suivant un méridien, alors il est parfaitement exact qu'au point d'origine, la direction est parallèle à l'axe de compression. Partout ailleurs, elle fait un angle avec cet axe. Il est clair qu'on veut dire que dans le plan suivant lequel s'étend la fracture méridienne se trouve également l'axe de compression; or, ceci est également vrai pour tous les méridiens; et celui de la base ne se différencie pas par là d'un autre méridien. Néanmoins cette expression a été adoptée par tous les auteurs; et c'est ainsi que ceux là même qui placent au pôle l'origine de la fracture méridienne, parlent de l'extension de la fracture dans le sens de la pression. Et il est à remarquer qu'au point de départ ces deux droites, l'axe et la direction, sont perpendiculaires l'une sur l'autre.

La raison pour laquelle VON WAHL s'obstine à faire commencer la fracture à la base, c'est que son interprétation de l'action de l'élasticité est telle qu'il doive rechercher à l'équateur la tension la plus forte et que c'est là, comme nous l'avons dit ci-dessus, que se trouvait placée la base dans ses expériences. Même dans le cas où la base ne se trouve absolument pas dans l'équateur, la loi d'ARAN est encore applicable, de sorte que la théorie de VON WAHL nous laisse déjà alors dans l'embarras.

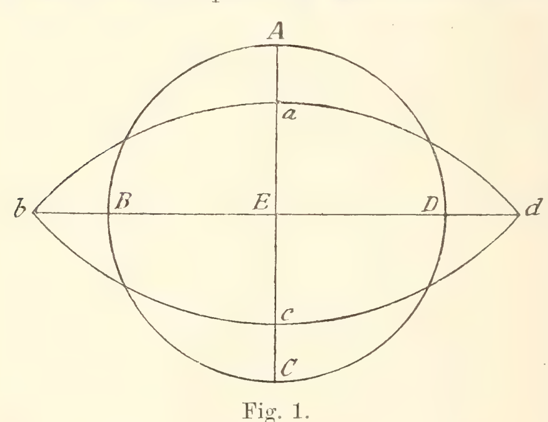


Fig. 1.

A l'exemple de MESSERER, VON WAHL se représente comme suit les changements de forme du crâne (fig. 1): comparons le crâne à une sphère creuse et comprimons celle-ci entre les points *A* et *C*. Considérons à présent l'un des arcs de méridien *ADCB*; cet arc se comprime suivant *adcb*. On constate que la distance de chacun de ces points à l'axe de compression devient plus grande. L'arc de méridien s'est donc étiré et le plus fortement à l'équateur; en même temps, les arcs de méridien se recourbent davantage.

Ce mode de représentation ne montre pas cependant pourquoi la disjonction doit avoir lieu juste dans la direction du méridien.

Dulles [1]) ainsi que Treub [2]) en ont donné la raison. Dulles le fait au moyen de la figure suivante (fig. 2). „When in a spheroid a force is „applied to *A* so „as to shorten „the axis *AB* to „*A'B*, all the axes „at right angles to „it are lengthened, „as *CED* to *C'E'* „*D'*, and the meri- „dians passing „round the sphe- „roid will be sepa- „rated. Thus the direct depressing force is converted into a disruptive „force acting at right angles to it."

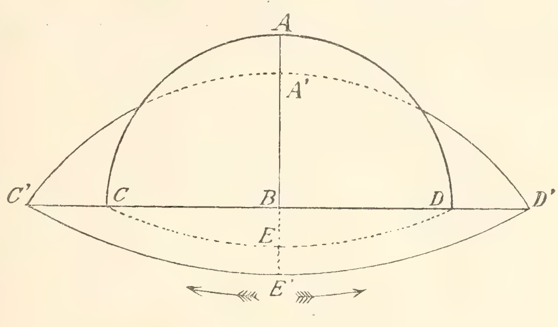


Fig. 2.

Néanmoins il reste encore à démontrer, qu'en réalité à l'équateur l'allongement suivant l'équateur est plus grand que suivant le méridien perpendiculaire. Si le changement de forme a lieu tel qu'il a été figuré par von Wahl, alors la chose est possible; mais d'ordinaire on admet qu'il se forme un ellipsoïde, et dans ce cas c'est bien moins évident.

Et je crois même, pour des raisons qui me semblent excellentes, que la déformation et par suite l'allongement sont même tout autres; nous y reviendrons plus tard.

Von Wahl suppose en même temps que si le crâne est suffisamment élastique — et il en est ainsi — la déformation par compression est la même que pour une pression unilatérale.

Il y a aussi quelque chose à redire à cela; mais, pour éviter des répétitions, je le remettrai à plus tard.

Peu après la publication du travail de von Wahl, apparut une étude de H. Treub [3]) lequel, rebuté par les erreurs nombreuses de la théorie de

---

[1]) Dulles l. c. p. 31.

[2]) Treub. Kritische en experimenteele onderzoekingen over het mechanisme der schedelbasisfracturen. (Recherches expérimentales et critiques sur le mécanisme des fractures du crâne). *Ned. Tijdschr. v. Geneesk.* 2e Reeks. Jaargang 20, 1884 p. 32.

[3]) Treub l. c.

cet auteur, chercha à se représenter comment se produisent réellement les fractures du crâne.

Dans ce but, TREUB introduit un facteur que VON WAHL avait complètement négligé, savoir l'épaisseur de la paroi; et je crois qu'en réalité, la solution doit être cherchée dans le sens des recherches de TREUB. Malheureusement, quelques erreurs se sont aussi glissées dans son exposé et par là même ses idées n'ont pas trouvé grande faveur.

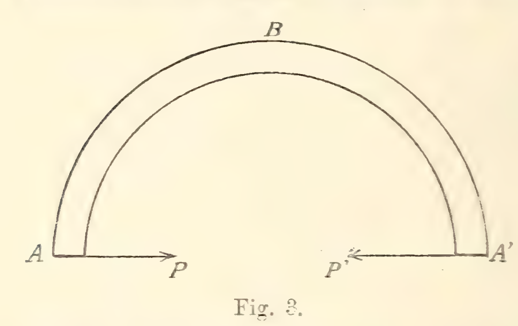


Fig. 3.

TREUB adopte comme point de départ de son raisonnement un demi-cerceau qu'il comprime de diverses manières. D'abord, il suppose (fig. 3) une pression des deux extrémités, de l'une vers l'autre; prenant en considération l'épaisseur, et s'appuyant sur un raisonnement de LORENTZ, il trouve qu'il doit se produire une compression des parties à l'intérieur et un allongement à la face externe. Cet allongement est maximum en B; et comme une fracture est l'effet d'une extension plutôt que d'une compression [1]) (— TREUB a négligé de l'ajouter), c'est en B que la fracture va se produire tout d'abord. C'est là une fracture par inflexion en B, commençant à la face externe.

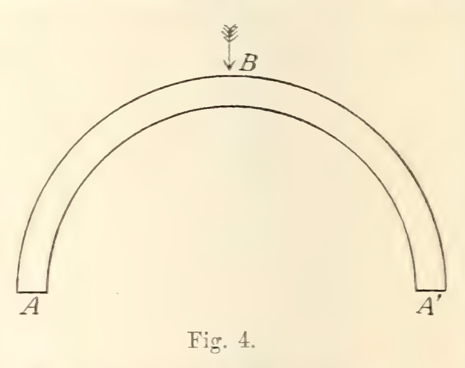


Fig. 4.

Il fait ensuite subir au demi-cerceau une pression en B (fig. 4); il est évident que TREUB suppose que les points A et A' sont soutenus mais qu'ils peuvent se déplacer latéralement. Dans ce cas, ce sont les parties

[1]) Voir p. ex. Verletzungen und Erkrankungen des Schädels und seines Inhalts p. 65 1899. E. v. BERGMANN et R. U. KRÖNLEIN dans *Handbuch der praktischen Chirurgie*" de BERGMAN, VON BRUNS et MIKULICZ.

intérieures qui s'allongent tandis que les parties extérieures sont comprimées et le plus énergiquement en *B*. Cette fois-ci il se produit en *B*, par un effet *d'aplatissement*, une fracture qui commence à la face interne.

Prenant ensuite un cerceau complet, il le comprime dans le sens du diamètre *AB* (fig. 5). Il y a alors aplatissement aux points de compression et inflexion aux points les plus éloignés de premiers.

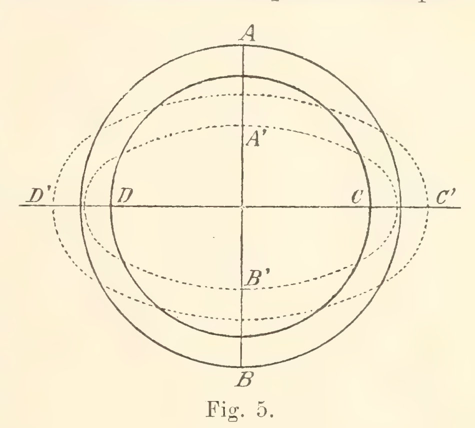


Fig. 5.

Ainsi donc, les deux sortes de fractures peuvent exister à la fois, savoir par aplatissement aux points de compression; par inflexion, à l'équateur.

Si l'on considère à présent une sphère creuse et qu'on s'imagine celle-ci constituée par un nombre infini de pareils cerceaux passant par les points *A* et *B*, alors par l'effort exercé de *A* vers *B* tous les cerceaux sont comprimés de la même manière. Il peut alors se produire en *A* une fracture par aplatissement, et une autre par inflexion à l'équateur; il est impossible de dire laquelle des deux se formera la première. Treub ajoute, que lorsqu'un des cerceaux se brise en *D* ou en *C* par flexion, la même chose aura lieu, toutes choses égales, pour tous les cerceaux; de sorte que par inflexion il se produira une fracture équatoriale qui à la face externe bâillera plus fort qu'à la face intérieure.

L'autre fracture, dit Treub, commence au point de pression et de là elle rayonne plus avant.

L'observation est exacte et von Wahl [1]) la met à profit pour défendre à l'égard de Treub son assertion, qu'ici encore tout se passe de la même manière pour tous les méridiens.

---

[1]) Von Wahl. Zurechtstellung. *Centralbl. f. Chir.* XIV 1887, p. 913—916. Voir aussi W. Greifenhagen. Ueber den Mechanismus der Schädelbrüche. *In. Diss. Dorpat* 1987. Mentionné à la même place.

Ainsi donc, la fracture par aplatissement est perpendiculaire à tous les cerceaux méridiens; et pour une pression en un seul point, cette fracture devra affecter aussi la forme d'un point. Si la pression est excercée par un objet d'un certain volume, comme cela a toujours lieu dans la pratique, la fracture par aplatissement s'étendra dans tous les sens autour de cet objet.

Treub n'a donc pas été heureux dans son explication des fractures méridiennes partant du point de pression. Il faudrait en outre expliquer encore, pourquoi ces fractures s'étendent vers la base, car tous les méridiens ne passent pas par celle-ci. Treub a essayé de le faire à la page 29 de son mémoire, où il dit: „En certains cas, on constate très facilement pourquoi la fracture a pris telle direction. J'entends les cas, „où à l'endroit de la pression existe une fracture étoilée plus ou moins „nette...... Si dans une circonstance pareille, c'est la fracture „dirigée vers la base qui continue et non celle qui se dirige parallèlement à la base, on se l'explique aisément par la plus grande fragilité „de la base comparativement à la voûte solide du crâne. C'est pour „la même raison que les fractures se prolongent peu au point dans la „voûte, même dans la direction des fractures de la base. Mais quand „il n'y a pas même trace de fracture étoilée, cette explication est en „défaut."

Cela n'est pas si évident, car la fracture commençant près du point de pression, existe dans une partie solide. D'où vient-il maintenant que dès le début elle prenne le chemin de la base? Au point d'origine, il n'y a rien qui indique qu'au bout de sa route la fracture doive rencontrer un point faible dans la base.

Comme je l'ai déjà dit page 182, Treub signale encore que par l'allongement des axes perpendiculairement à l'axe de pression, les points de l'équateur s'écartent les uns des autres. La cohérence latérale, qu'il compare à des bandes de caoutchouc environnant les cerceaux méridiens, devra s'opposer à ce mouvement. Mais, si les bandes s'étirent trop, elles peuvent se briser et il se forme une fracture méridienne ayant son origine à l'équateur où l'allongement est le plus considérable.

Il paraît, dit Treub, que ce sont là les fractures par fissure que von Wahl avait en vue. Mais, en théorie, il ne lui paraît guère possible de s'expliquer pourquoi ces fractures se formeraient de préférence aux deux autres sortes.

C'est pourquoi il essaye d'y arriver expérimentalement; il se sert à cet

effet d'une calotte crânienne isolée, persuadé que ce fragment se brisera exactement comme un crâne entier.

En général, il constate que par compression diamétrale, la fracture commençant à l'un des points de pression, ou aux deux points à la fois, sépare la calotte en deux parties: c'est donc encore une fracture méridienne, ayant son origine aux pôles. A la table interne elle s'étend plus loin qu'à la table externe. Il est naturel que TREUB considère ces fractures méridiennes, commençant aux pôles, comme des fractures d'aplatissement. En effet, elles sont les unes et les autres le résultat de l'aplatissement; mais je me figure que l'explication doit être tant soit peu différente de celle de TREUB; j'y reviendrai plus loin.

Ce qu'il y a de remarquable dans cette expérience, c'est qu'il peut y être difficilement question de fêlure dans le sens que VON WAHL y attache. D'autre part, il n'importe guère si on prend un demi-crâne avec base ou sans base; toujours le demi-crâne se brise en deux parties sensiblement symétriques.

Il ressort constamment des expériences de TREUB, de celles de HERMANN et d'autres auteurs, ainsi que des cas qui se présentent dans la clinique, qu'outre les fractures annulaires il se produit aussi des fractures méridiennes. On trouve de plus que les fractures se forment dans la partie comprimée ou dans son voisinage.

Cela prouve que VON WAHL et MESSERER faisaient fausse route quand ils cherchaient l'origine des fractures à une grande distance des points de pression. Leur manière de voir les a amenés à croire qu'il était indifférent que la pression fût unilatérale ou bilatérale.

Je pense au contraire, que les expériences et les accidents attestent bien réellement que lors d'une compression bilatérale on rencontre, pour chaque pôle, un système spécial de fractures.

Le fait que les fractures médianes ont toujours une tendance à prendre la direction de la base, s'applique aux deux pôles de pression. Si ces fractures s'étendent assez loin, elles se rencontrent dans la base; ou bien, ainsi que HERMANN l'a observé, elles peuvent se propager dans la base l'une à côté de l'autre sans se confondre.

Si donc on réussit à fournir la démonstration pour un seul pôle de pression, il suffira d'appliquer celle-ci à l'autre pôle pour savoir ce qui se passe en cas de compression double.

Dans ce dernier cas, il est possible que, lorsque les deux fractures polaires se sont réunies, la base vienne à se trouver accidentellement au

milieu de la déchirure; c'est là alors que la fracture bâillera le plus. Pour ce qui regarde le point d'origine, ce plus fort bâillement est sans importance.

Nous devons maintenant nous demander, quelle forme prendra le crâne lorsqu'en un certain point il reçoit un coup? Von Wahl pense qu'un méridien prendra la forme indiquée dans la fig. 1. Treub admet (fig. 5) une figure elliptique.

On pourrait aussi chercher à déduire de la théorie la déformation effective; mais c'est là une question trop difficile.

Heureusement, on y est arrivé par des expériences, faites précisément sur le crâne. Ainsi que la plupart des recherches sur les fractures du crâne, celles-ci ont eu lieu à Dorpat; elles ont été faites par Bohl [1]). Ces recherches ont appris, ainsi qu'une série d'expériences similaires faites par Messerer [2]) mais sans mesurages, et les observations cliniques de Körber [3]), que la plus grande déformation a lieu au point de pression, comme il fallait d'ailleurs s'y attendre.

Bohl fixait au crâne un appareil qui s'appuyait en deux points diamétralement opposés. Or, lorsque l'axe qui relie ces deux points s'allonge, les deux appuis de l'appareil s'écartent. Au moyen d'un levier et d'une aiguille on pouvait, sur un cercle gradué, agrandi dix fois, lire l'allongement qu'éprouve l'axe en question lorsqu'un coup est donné en un certain point du crâne. Bohl a fait cette expérience aussi bien pour la pression unilatérale que pour la bilatérale.

Dans les deux cas, il a trouvé que la déformation était complète et que le diamètre perpendiculaire à l'axe de pression s'allongeait généralement moins qu'un diamètre qui fait un angle aigu avec cet axe.

On voit donc, que lors d'une percussion unilatérale, un arc de méridien prend une forme telle, qu'à l'endroit de la pression il se produit un enfoncement; et tout autour de celui-ci se manifeste le renflement le plus fort.

Si nous nous représentons le crâne comme une sphère et par suite le

---

[1]) Dr. E. Bohl. In Sachen der Schädelbrüche. *Deutsche Zeitschrift f. Chirurgie.* Band 43, 1896.

[2]) Messerer. Experimentelle Untersuchungen über Schädelbrüche. München 1884.

[3]) Körber (Dorpat). *Deutsche Zeitschr. f. Chirurgie.* Band 21, 1889. Gerichtsärtzliche Studien über Schädelfracturen nach Einwirkung stumpfer Gewalten.

méridien comme un cercle, ce méridien circulaire affectera une figure symétrique en forme de coeur (fig. 6).

Si nous supposons la pression bilatérale, la même déformation se produit aussi en B; les deux changements se superposent et le résultat est une figure ressemblant à la coupe d'un globule rouge du sang humain.

On avait déjà pu le présumer d'après les anciens mesurages faits par MESSERER [1]) et HERMANN [2]); ils montrent en effet que si l'axe de pression se raccourcit de plusieurs millimètres, l'axe transversal au premier s'allonge à peine.

Fig. 6.

L'incurvation qui existe à l'endroit de la pression doit être compensé par un renflement voisin. Comme les mesures de MESSERER font voir qu'à l'équateur ce renflement n'est presque plus sensible, il doit donc être maximum entre l'équateur et l'endroit de la dépression. Si le crâne est rempli de la masse cervicale, la courbure devient encore plus forte, car dans ce cas le méridien devient notablement plus long; on en trouve la preuve à la pag. 191. Il est à présumer que chez un crâne vide il se produit aussi un allongement du méridien, mais un allongement modéré.

Plus le lieu de la pression est étendu, moins la dépression est profonde, mais plus aussi elle prend d'extension; et sur le pourtour, il devra se produire alors un renflement d'autant plus considérable. Cette cambrure forme nécessairement, autour de l'endroit de la pression, un rebord annulaire, faisant saillie au dehors, puisque tous les méridiens changent de forme de la même manière.

Si pour une surface de pression constante, le crâne est déprimé en quelque point et que cette pression reste invariable, le bord annulaire

---

[1]) MESSERER. Ueber Elasticität und Festigkeit menschlicher Knochen. Stuttgart 1880.

[2]) HERMANN l. c. Voir aussi TREUB l. c. p. 20—21.

occupe une place déterminée qui est la position d'équilibre. Si la dépression devient plus profonde, le bord s'éloigne.

Mais si la surface de pression varie, et qu'elle devienne p. ex. plus grande, ce qui est toujours le cas pour un objet tant soit peu plan, en raison de la convexité du crâne, le bord aussi se déplacera de plus en plus vers le dehors.

De la forme de l'agent déprimant et de la vitesse avec laquelle il agit sur le crâne, dépendra naturellement la distance du centre de pression à l'endroit de la plus forte courbure. Comme il existe sous ce rapport des variations à l'infini, et comme l'endroit de la plus forte courbure est celui où se forme la fracture, il est clair que ces fractures doivent se produire à diverses distances du centre de pression. Aussi pourrons nous constater que les fractures annulaires, qui entourent le lieu de la pression, peuvent offrir toutes les variations de grandeur possibles.

Provisoirement j'admets toujours que l'agent déprimant ne présente pas d'irrégularités à la surface, que la surface en soit circulaire et qu'il exerce un effort perpendiculairement au crâne.

Considérons encore un crâne sphérique, que nous avons déprimé suivant une surface nettement circonscrite.

Supposons l'agent déprimant G (fig. 7) plan; le segment $ABCD$ s'est aplati jusqu'en $A' B' C' D'$ (Treub).

La courbure primitive disparaît aussi aux bords et peut même se changer en un creux.

Fig. 7.

Donc, en A' et B' les couches extérieures du méridien sont déprimées; les intérieures sont étirées en C' et D' (Treub).

Plus loin, en E, l'incurvation se change en saillie; c'est le point d'inflexion des mathématiciens: c'est quelque part en P' qu'aura lieu la plus forte courbure.

En cet endroit, les couches extérieures subiront le plus fort allongement, tandis que les intérieures seront comprimées. Suivant que l'os cède à une compression plutôt qu'à un allongement, il pourra se pro-

duire une fracture en un des points B', D', P' ou Q' dont il vient d'être question.

En général, ce sera en D' ou en Q', puisqu'un os cède à un allongement plutôt qu'à une compression (voir la note p. 184). En outre, chez un crâne rempli de masse cervicale, les méridiens deviennent plus longs, ce qui augmente les allongements en D' et Q' et diminue la compression en B' et P'. Ceci est confirmé d'ailleurs par l'expérience. Les fractures annulaires ayant les dimensions de l'agent déprimant bâillent à la face intérieure; celles qui sont un peu plus grandes, à la face externe.

La cause de l'allongement des méridiens par la compression d'un crâne plein, c'est que la masse cervicale peut sensiblement se comparer à un liquide incompressible.

Ce qui va suivre, fera encore mieux saisir les considérations précédentes:

Figurons-nous que le crâne soit composé d'un nombre infini de disques méridiens extrêmement minces; tous ces disques changeront de forme par l'effet de la pression, mais la capacité de l'ensemble doit rester la même. Comme l'épaisseur a été supposée infiniment petite, il en est de même de leur surface. Or, de toutes les figures de même surface c'est le cercle qui a le périmètre le plus petit, de sorte que le contour d'une autre figure de même surface doit être plus grand; en d'autres termes, le méridien s'est allongé lorsqu'il a passé de la forme sensiblement circulaire à une autre figure qui s'écarte davantage du cercle.

Il est d'ailleurs assez indifférent que la fracture commence d'un côté comme fracture de compression ou bien comme fracture d'inflexion de l'autre côté.

Et il est naturel que presque toujours la fracture en B' se réunira à celle en D', à travers toute l'épaisseur du crâne, ou inversément [1]).

La même chose se présente pour P' et Q'. Nous avons ainsi, ou bien une fracture $B' D'$ qui se propage tout autour de l'agent déprimant et qui peut offrir des esquilles à la face interne; ou bien, une fracture $P' Q'$ qui peut se comporter de même à la face extérieure; ou encore, il se peut que les deux fractures se produisent à la fois. Les deux frac-

———

[1]) Les exceptions sont fournies par les fractures qui ne brisent qu'une des tables et dont Teevan a cherché l'application.

tures sont perpendiculaires à chacun des méridiens; et elles s'étendent par conséquent suivant un cercle de latitude autour du centre de pression.

Il dépend de la grandeur de l'objet déprimant et de la vitesse avec laquelle il s'efforce de pénétrer dans le crâne, à quelle distance se formera la plus extérieure de ces fractures annulaires ou en latitude.

Si l'objet déprimant n'est pas rond, il arrivera que pour des méridiens différents, le point où ils se brisent sera situé à des distances différentes du centre de pression. (En pratique c'est ce point qui est atteint le premier; on peut l'appeler tout simplement point de pression). Dans ce cas, la forme de la fracture annulaire n'est pas circulaire; elle dépend de la forme de l'objet. Ceci se confirme suffisamment par l'examen de la plupart des fractures de dépression ou de la convexité.

Si la face de l'objet comprimant est inégale et présente p. ex. des saillies, alors le méridien, dont la direction se confond au point de pression avec la direction de la saillie, s'aplatira, mais sans s'infléchir.

Le méridien perpendiculaire à celui-ci ne sera déprimé que sur une très faible étendue; il se brisera donc, à partir de la face interne. De cette manière, il se produit une fracture perpendiculaire à ce dernier méridien. La direction de la fracture concorde donc de nouveau avec celle de la saillie. Dans cette circonstance, la fracture à distance $P' Q'$ peut se former également.

Ceci se rencontre p. ex. dans les coups de sabre. Il existe alors une dépression longue et étirée, par laquelle la partie comprimée se brise dans le sens de la longueur et fait saillie en dedans sous forme de toit. On peut appeler cela un effet de coin, un effet normal à la surface du crâne.

S'il existe plusieurs de ces rebords ou appendices, chacune de ces inégalités produira en longueur une fracture pareille dans le fragment qui est directement atteint par le trauma.

La direction de ces fractures comprises dans la fracture en latitude, est, ainsi que la description le montre clairement, dans le sens des méridiens; car elles passent par le point de pression, transversalement à un méridien déterminé lequel est le plus comprimé. Si ces fractures se forment avant qu'une fracture annulaire ait pu se produire, elles peuvent être plus ou moins radiées.

C'est ainsi qu'à mon avis on peut s'expliquer les fractures étoilées que l'on rencontre parfois sur le crâne à la suite d'un trauma quelconque

de la convexité. Toutefois, les rayons sont le plus souvent courts et ils n'ont pas une prédilection marquée pour l'un ou l'autre méridien. Je crois aussi que c'est de la même maniere que se forment les étoiles dans les vitres et sur les champs de glace, quand en un point déterminé ces surfaces ont été heurtées par une pierre ou un autre corps dur. Le plus souvent cependant, on remarque alors que, par les tensions du verre ou du cristal, les fractures s'écartement rapidement de leur direction première.

La méthode par laquelle VON WAHL [1]) a essayé d'expliquer ces fractures étoilées ne saurait supporter une critique sérieuse; nous y reviendrons à la page 194.

Provisoirement je ferai observer que par un trauma unilatéral d'une partie arbitraire de la convexité du crâne, nous avons déjà appris à connaître trois types de fractures.

En premier lieu, *des fractures annulaires se développant juste autour du point de pression, commençant à l'intérieur et bâillant à la face interne.*

En second lieu, *des fractures annulaires s'étendant également autour du point de pression à une distance plus ou moins grande, mais jamais jusqu'à l'équateur;* (voir les mesures de BOHL et la page 197) *elles commencent à l'extérieur du crâne et bâillent à la face externe.* C'est le type le plus commun de la fracture annulaire.

Troisièmement, *des fractures méridiennes qui sont le plus souvent multiples,* qui n'ont qu'une faible étendue, *s'étendent presque toujours à l'intérieur des fractures annulaires* et divisent ainsi le fragment circonscrit en plusieurs autres. Il est rare que cette fracture existe sans fracture annulaire, et alors on a des fractures *étoilées de la convexité.*

Le caractère essentiel de ces trois types, c'est un refoulement exagéré vers l'extérieur ou l'intérieur d'un fragment du crâne, par lequel l'une des tables est trop fortement étirée à l'égard de l'autre. En général donc, pour s'exprimer comme TREUB, il existe *aplatissement et inflexion.*

Dans la formation de ces fractures, il faut prendre en considération aussi bien l'élasticité du crâne que l'épaisseur de celui-ci. La présence d'un contenu incompressible facilite une flexion exagérée, puisque pour une dépression de même profondeur le changement de forme doit devenir d'autant plus grand.

---

[1]) VON WAHL, Volkmann N°. 228.

Les expériences et les observations cliniques nous font encore connaître les fractures qui se propagent par la base du crâne; elles sont toujours comprises dans un grand cercle et doivent, comme on le sait, commencer presque toujours à la convexité, contrairement à l'assertion de von Wahl, à la place même ou près de l'endroit où le crâne a été atteint par le trauma, pour rayonner de ce point vers la base selon la loi d'Aran.

Dans les considérations qui précèdent, je me suis uniquement occupé des changements de forme qu'éprouvent les *méridiens* sous l'action d'un trauma. Voyons maintenant ce qui se passe pour les *cercles de latitude*.

Nous avons déjà vu précédemment que l'énorme distension qui, d'après von Wahl, Messerer et Dulles, devrait exister à l'équateur, ne se produit pas en réalité. Messerer lui-même, puis Hermann et Bohl ont trouvé, par leurs mesurages, que les axes de l'équateur ne s'allongent que fort peu.

Bohl constate que les axes obliques s'allongent davantage et il pourrait donc se faire que, dans le voisinage du point de pression, les cercles de latitude se fussent tellement agrandis qu'ils atteignent l'extrême limite de leur élasticité et se brisent à l'endroit le plus faible; on pourrait ainsi s'expliquer la formation des fractures méridiennes selon la théorie des fêlures de von Wahl.

J'ai fait remarquer déjà que selon cette méthode on peut obtenir des fractures méridiennes, mais non assurément des fractures qui rayonnent vers la base; car on ne saurait admettre que le point le plus faible se trouve toujours au méridien qui relie le point de pression à la base, quel que soit l'endroit atteint par le trauma. On pourrait tout au plus expliquer de cette façon les fractures étoilées que j'ai citées en troisième lieu à la page précédente.

Von Wahl a fait lui-même une tentative dans ce sens. Il fut frappé de l'analogie qui se présente dans ces cas avec les étoiles qu'un coup de pierre fait naître dans une plaque de verre ou de glace. Voici comment il s'exprime [1]):

„Wenn ich auf ein Substrat von bestimmter Festigkeit und Elas-„ticität, — z. B. eine Fensterscheibe oder Eisplatte einen umschrie-„benen Druck ausübe, so werden im Bereich der drückenden Gewalt „zunächst die Molecüle in der Richtung der Druckaxe verschoben,

---

[1]) v. Wahl, l. c. pp. 13—14.

„kuppelförmig hervorgewolbt, und die Molecüle im Umkreise dem „Druckcentrum genähert, auf einen kleineren Kreis *a b c d e* zusammen- „gedrängt. (fig. 8).

„Die Folge dieser Zusammendrängung auf einen kleineren Kreis „wird nothwendigerweise eine Verkürzung der Sehnen 1, 2, 3, 4 etc.

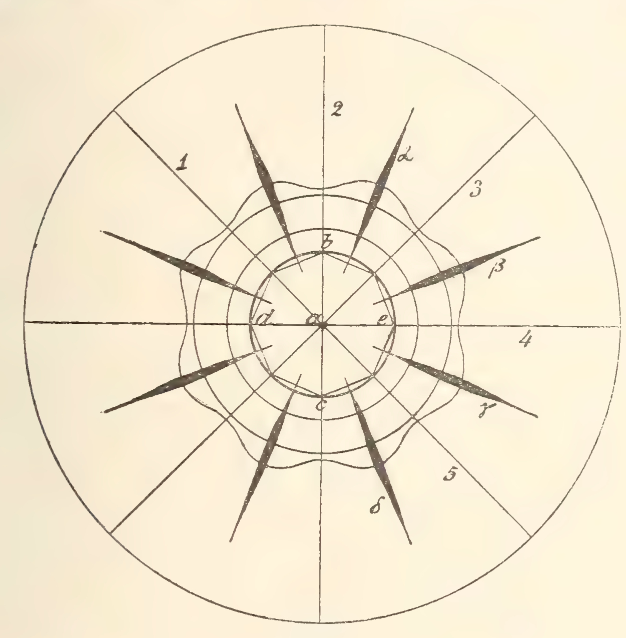


Fig. 8.

„und eine wellenförmige Hervorwölbung der einzelnen Kreisabschnitte „bei α, β, γ, δ zwischen den verkürzten Bogensehnen sein, auf der „Höhe des Wellenberges werden die Molecüle auseinander gezerrt, im „Wellenthal dagegen zusammen gedrängt, auf der Höhe des Berges „muss die Berstung in radialer Richtung vom Druckcentrum erfolgen. „Sehr wahrscheinlich tritt die Berstung in demselben Momente ein, wo „die Verdrängung der Molecüle in der Richtung der drückenden Gewalt „bis zur kreisförmigen Continitätstrennung *b d c e* vorgeschritten ist, sie „erfolgt aber stets ausserhalb des gedrückten Kreises und schreitet von „dort blitzschnell zum Centrum und zur Peripherie fort.

„*Diese Bruchspalten stehen immer rechtwinklig zu der durch den unmit*- „*telbaren Druck hervorgerufenen kreisförmigen Trennung, sie können* „*also nicht als die Fortsetzung der letzteren angesehen werden.* Ganz

„dasselbe beobachten wir an einer convexen Fläche, nur wird es sich „hier zunächst um ein Plattlegen der Krümmung, um eine Verlänge- „rung, um eine Streckung der Bogensehnen handeln.

„Das Endresultat ist aber das nämliche: wellenförmige Erhebung „der einzelnen Meridianabschnitte und Berstung auf der Höhe des „Wellenberges. — Bei einer Hohlkugel von gleichmässiger Elasticität „und Festigkeit kann die Berstung natürlich sternförmig im Verlaufe „aller Meridiane erfolgen. Am Schädel dagegen beobachten wir sie nur „in den Meridianabschnitten, die den geringsten Festigkeitsmodul besit- „zen, also in den Meridianen, die durch die Schädelbasis ziehen. Meist „ist est nur ein einziger Bruchspalt, oder wir finden mehrere neben „einander und von einander unabhängig, die parallel in derselben Rich- „tung verlaufen.

„Dass diese Brüche stets zur Basis ausstrahlen, haben uns allerdings „schon ARAN und FÉLIZET gelehrt; sie sind uns aber die Erklärung „schuldig geblieben, warum die Bruchspalten immer eine besondere „Richtung einhalten, *sie haben nicht verstanden, dass die Richtung des „Druckes auch die Richtung der Bruchspalten bestimmt.*"

Dans cet exposé, ce qui frappe tout d'abord c'est que l'auteur admet arbitrairement un nombre déterminé de méridiens, 8 dans le cas qui nous occupe. En réalité, tous les méridiens et par suite ceux qui sont situés entre eux, se changent de la même manière. Par conséquent la „wellenförmige Hervorwölbung" qui se forme à chaque moment entre deux de ces huit méridiens, n'existe que dans l'imagination de VON WAHL. D'autre part, le raccourcissement d'un certain cercle *a b c d e* a lieu réellement au point de vue dynamique, mais il est à négliger sous le rapport statistique.

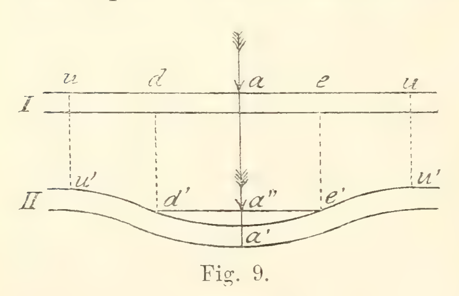


Fig. 9.

Et puis, les méridiens 1, 2, 3 etc. ne se contractent absolument pas; ils s'allongent au contraire.

Représentons en I (fig. 9) la section transversale d'une plaque de verre avant la pression et en II la figure de cette plaque après que la pression aura agi un certain temps, de sorte que la déformation ait progressé jusqu'en *u*.

Il est possible maintenant qu'un point *d*, qui s'est déplacé parallèle-

ment à l'axe de pression, se soit rapproché un peu de cet axe, de sorte que $a''d' < ad$; mais ce rapprochement n'est pas considérable. Or la droite ad elle-même s'est déformée suivant la courbe $a'd'$; la ligne $a'd'$ est bien plus longue que $a''d'$; et elle n'est assurément pas plus petite que ad. Par l'allongement des méridiens, il se formera donc une fracture par distension, oblique aux méridiens, plutôt qu'une fracture dans le sens de ceux-ci.

Le raisonnement de von Wahl ne jette pas beaucoup de lumière sur la formation de fractures méridiennes ayant leur origine au point de pression.

Ainsi que je l'ai dit plus haut, je crois que des irrégularités de l'objet comprimant produiront ici une dépression plus forte dans des directions déterminées et par suite une courbure de la plaque de verre dans le sens

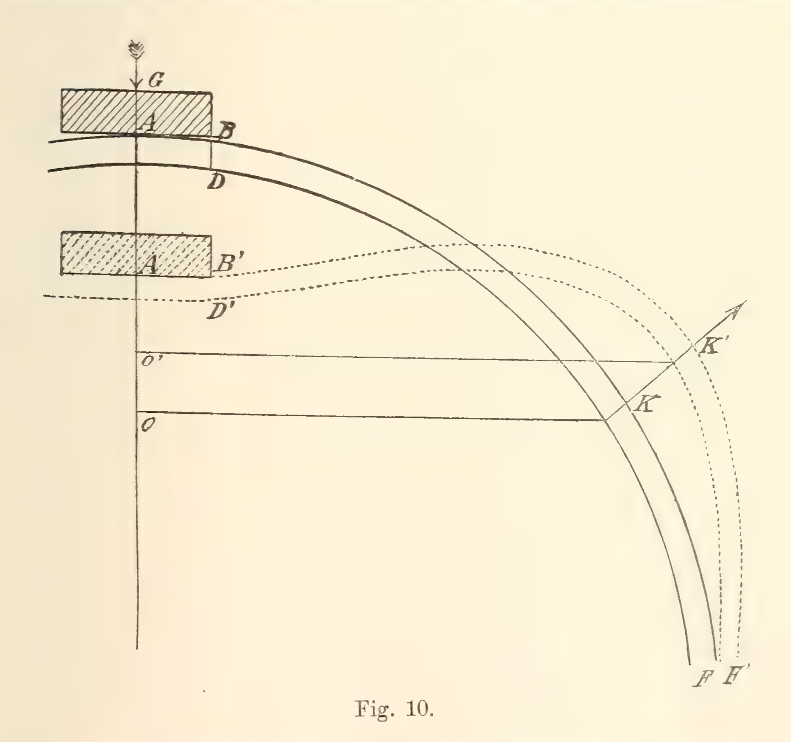


Fig. 10.

transversal, exactement comme pour le crâne. Si l'on a affaire à une plaque de glace posée sur l'eau, alors l'eau refoulée produira, à côté d'une dépression, un renflement extérieur et accentuera ainsi les courbu-

res; et cette flexion transversale aux méridiens donnera lieu aussi à des fractures annulaires.

Les choses changent si la plaque de verre au lieu d'être plane, est recourbée (fig. 10).

La pression exercée en A par le poids de l'objet G va changer la forme de la surface courbe de telle manière que le méridien $A\,K\,F$ se modifiera suivant $A'\,K'\,F'$. Un point quelconque K sera venu se placer en K'.

Déjà à une faible distance de A, $O'\,K'$ sera plus grand que $O\,K$. Le cercle de latitude dont $O\,K$ est le rayon s'est agrandi suivant un autre cercle de rayon $O'\,K'$. Donc cet allongement est représenté par $2\,\pi \times (O'\,K' - O\,K)$, et par suite, le rapport

$$\frac{2\,\pi \times (O'\,K' - O\,K)}{2\,\pi \times O\,K} = \frac{O'\,K' - O\,K}{O\,K}$$

représentera la valeur de la distension.

Celle-ci sera d'autant plus forte que le numérateur (différence entre $O'\,K'$ et $O\,K$) est plus grand; et d'après Bohl, ceci n'a vraisemblablement pas lieu à l'équateur.

Mais la valeur de l'extension est encore d'autant plus considérable que le dénominateur est plus petit, ce qui amène de nouveau le point de rupture en dehors de l'équateur. Le rapport aura donc sa plus grande valeur quelque part entre le pôle de pression et l'équateur; et, suivant la forme du renflement, en un point plus ou moins rapproché du pôle de pression. Ce point de plus forte extension peut aussi pour les tables interne et externe se trouver à des distances différentes du point de pression.

Si l'extension est assez forte, il se formera donc une fracture et ce sera encore une fracture méridienne.

Or, la chance est la même pour tous les méridiens, à moins qu'il n'existe quelque part un endroit de faible résistance.

Il n'y a donc pas à nier, qu'il peut se produire de la sorte des fractures méridiennes par fissure; mais elles ne commencent jamais à l'équateur.

Plus est grande la vitesse de l'action du trauma, plus le point où l'extension est la plus forte se rapproche du point d'application de la force; et plus aussi l'origine de la fracture méridienne se rapproche du point de pression.

De même, pour un petit objet déprimant, l'origine est située plus près du point de pression que pour un objet d'un certain volume.

Il n'y a rien non plus, dans le mode de formation des fractures méridiennes par fêlure, qui indique pourquoi elles s'étendent vers la base. Aussi, je pense que les tensions qui prennent naissance dans la direction des cercles de latitude par le changement de forme des méridiens, peuvent tout au plus contribuer à favoriser la formation des fractures étoilées par effet de coin, dont il a été question plus haut. J'ai déjà fait remarquer que ces fractures se présentent rarement; cette tension en latitude ne peut donc pas avoir beaucoup d'effet.

Maintenant, il peut se faire que la présence de la base, dont la constitution est tout autre, ait une telle influence sur la tension en latitude, qu'on puisse justifier par là pourquoi dans le méridien qui s'étend vers la base, la tension en latitude dépasse tant celle qu'on observe pour les autres méridiens; et qu'on arrive à s'expliquer ainsi la loi d'ARAN. Or je crois être à même de le faire.

Prenant en considération cette circonstance, que la plupart des fractures méridiennes se dirigent assurément vers la base mais qu'elles s'y terminent le plus souvent; que d'autre part un fragment déterminé de la base, le „centre de résistance" de FÉLIZET, *ne se brise presque jamais, mon point de départ consiste à admettre que dans son ensemble, la base est plus solide que toute autre portion du crâne.*

Pour l'intelligence de ce qui suit, il faut rappeler encore que tout trauma déforme constamment le crâne tout entier, à moins qu'il ne soit produit avec une vitesse excessive.

Il me faut donc examiner le rôle d'une portion plus résistante du crâne dans la déformation totale.

Dans un pareil cas — je dois cette observation au Prof. D. J. KORTEWEG — il faut que tout arc qui comprend une partie plus solide se déforme moins qu'un arc de même espèce qui ne renferme pas une telle portion.

Divisons de nouveau, selon la manière ordinaire, la surface du crâne ou d'une sphère creuse en méridiens, qui partent du point de pression suivant de grands cercles, et en cercles de latitude qui partout sont perpendiculaires aux méridiens. Considérons le méridien qui comprend le fragment le plus grand ou le plus résistant de la base; c'est ce méridien qui éprouvera le plus l'influence de la base; il sera le plus ferme, celui qui se déformera le moins. De plus, dans ce méridien, le changement de

forme se produira presque intégralement en dehors de la portion de la base.

Au lieu d'une figure symétrique, cordiforme, comme pour une sphère régulière, on obtient donc ici une figure dissymétrique, mais qui est encore essentiellement celle d'un coeur (fig. 11).

Cette forme devra naturellement se modifier, suivant que le point de pression et la base seront plus ou moins éloignés l'un de l'autre. J'ai pris, pour la facilité, une forme sphérique; mais il est clair que le même raisonnement s'applique à un corps d'une figure tant soit peu différente et par conséquent au crâne.

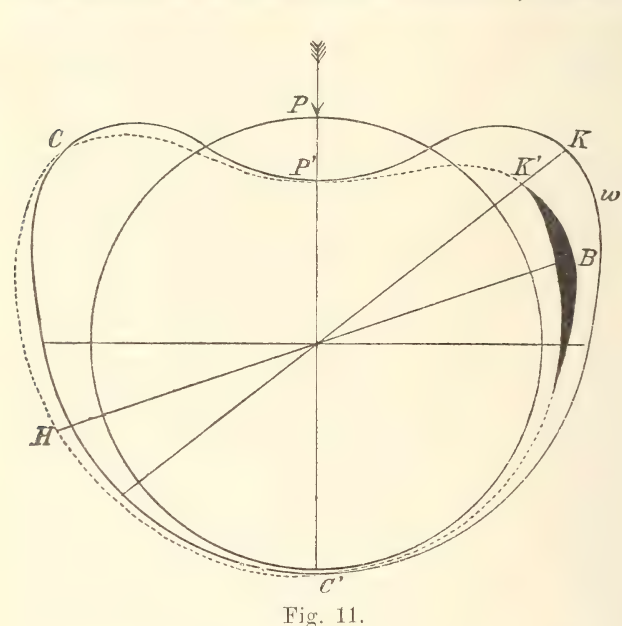


Fig. 11.

Nous avons indiqué dans la figure, de quelle manière la forme du méridien de la base s'écarte de la forme normale d'un coeur. Il se peut qu'en *H*, du côté opposé à la base, l'écart soit peut être un peu plus grand que l'écart normal, et j'ai eu soin de l'indiquer dans la figure. Néanmoins, dans l'ensemble la déformation du méridien de la base *B* doit être plus petite que celle du méridien *W*, laquelle doit se produire lorsqu'il n'existe pas d'endroit de plus forte résistance.

Si l'on prend maintenant un méridien situé juste à côté du premier, il contiendra une partie moindre de la base et sera par suite un peu moins solide que le précédent. Par conséquent il se déformera davantage par la pression et il sera moins dissymétrique.

En continuant de la sorte, je trouve que le méridien perpendiculaire au premier finira par changer de forme d'une manière symétrique et que c'est lui dont la déformation sera la plus grande.

Alors donc que pour une sphère homogène, toutes les parties changent symétriquement de forme tout autour du point de pression, on observe qu'un renforcement apporté à une certaine place fait infléchir plus faiblement le méridien qui se dirige vers ce point. C'est à l'endroit le plus résistant, donc à la base même que l'on constate le renflement relativement le plus faible. Mais la base se trouve presque toujours dans l'équateur ou très près de celui ci. Ce retard de la base à suivre le mouvement sera donc peu appréciable, puisque selon Bohl et Messerer, la distension totale est si faible à l'équateur.

Viennent ensuite les parties qui touchent à la base. Au côté de la base le plus éloigné du point de pression, la différence est encore plus petite. C'est au côté le plus rapproché que le retard en question sera le plus sensible, car c'est là que d'ordinaire se produit le renflement le plus considérable.

Une section faite suivant le diamètre de la sphère en K perpendiculairement au plan de figure, section qui présente une forme ovale ayant la pointe en K quand la sphère est homogène, devra offrir un creux en K' dans le cas du renforcement d'un méridien déterminé.

Il s'est donc formé dans le fragment PB une dépression ou un pli, dont la longueur a la même direction que le méridien de la base.

En outre, d'après les recherches de Bohl mentionnées plus haut, c'est aussi dans ce fragment qu'on observe la plus forte tension transversale au méridien.

Comme la paroi présente une certaine épaisseur (Treub), les couches intérieures se sont par suite du plissement distendues relativement aux extérieures; comme le pli se dirige dans le sens du méridien, la tension est encore perpendiculaire par rapport à ce dernier.

Il est donc évident, que c'est précisément pour le méridien de la base que la tension doit être, surtout à la face intérieure, plus forte que partout ailleurs. D'où la conséquence que c'est là qu'en premier lieu la limite d'élasticité sera atteinte; il s'y formera une fracture se propageant dans la direction du méridien de la base.

La distension est la plus forte en un point situé entre la base et le point de pression. Il dépendra de la distance de ce point à la base, de la forme et des dimensions de l'agent déprimant et de la base, de la vitesse du défoncement et de l'épaisseur du crâne, que ce point se trouve plus ou moins rapproché du point de pression; et par suite, que l'origine

de la fracture méridienne soit plus ou moins rapprochée du même point de pression. Une fois qu'elle s'est formée, elle peut s'étendre des deux côtés, pour autant que l'incurvation, et par suite la distension, s'étende transversalement au méridien (de C en C' par B) et pour autant que la résistance du crâne ne vienne l'empêcher.

Généralement donc, la fracture s'étend un peu de l'autre côté du point de pression et elle s'arrête dans la base. D'autre part, elle doit présenter en général dans le table interne une plus grande étendue que dans la table externe. Tous ces faits déduits de la théorie se trouvent pleinement confirmés par les expériences et par l'observation clinique.

Ces considérations s'appliquent tout aussi bien au crâne d'un squelette qu'à un crâne plein. On constate seulement, qu'à égalité de pression en P, le contenu incompressible d'un crâne plein augmentera le renflement externe et par suite le plissement; la fracture se produira donc plus aisément. Réciproquement, il faudra plus de force pour produire la même dépression. On ne saurait dire à priori si le crâne d'un squelette se brisera plus facilement que le vivant; de plus, il y a modification pour les coefficients d'élasticité.

Il me faut encore intercaler ici une observation. Il arrive fréquemment, pour un coup de pierre p. ex., que l'agent déprimant ait une surface plus petite que la base; d'où la conséquence que le pli affecte la forme d'une surface conique dont la pointe est tournée vers le point de pression. Si le trauma se produit rapidement, le pli sera le plus accentué à la pointe et il se forme une fracture méridienne. Mais si l'action du trauma est lente, le pli est le plus fortement marqué vers la base. Les plissements énergiques dépendent donc des pièces plus ou moins saillantes de la base; et il y a risque qu'il se forme vers la base plusieurs fractures méridiennes. C'est ce qu'on peut constater dans quelques unes des expériences de MESSERER [1]) par exemple.

Le point capital de ma démonstration consiste donc en ceci; alors que par une déformation du crâne il se développe des tensions aussi bien à la face interne qu'à la face externe, transversalement aux méridiens, et avec le plus de force entre le point de pression et l'équateur, la présence d'une place plus résistante arrête le méridien qui prend cette

---

[1]) MESSERER, 1884, Taf. III.

direction et occasionne de la sorte un plissement qui s'étend dans le sens du méridien. L'épaisseur de la paroi occasionne alors, à la face interne, une plus forte distension relativement à la face externe; et par suite, elle est cause de la formation d'une fracture. Encore dans ce cas donc, il y a aplatissement ou inflexion mais non une fissure nette. De plus, je pense que l'aplatissement joue ici le role principal.

Je puis encore alléguer une autre raison pour le bien fondé de cette interprétation.

Ainsi que je l'ai déjà mentionné, TREUB a fait surtout des expériences sur des demi-crânes et il a trouvé qu'en comprimant une calotte crânienne il s'y formait également une fracture méridienne.

Cette fracture débute à l'un des pôles ou à tous les deux à la fois, toujours au même méridien, savoir celui qui divise la calotte en deux parties égales.

Que va-t-il arriver à présent? Les méridiens prennent une courbure plus prononcée, ainsi que TREUB le fait remarquer lui-même, exactement comme pour un crâne complet. D'autre part, les méridiens tendent à s'écarter les uns des autres; et par suite de leur connexion mutuelle, il se produirait, dans un crâne entier, une tension transversale aux méridiens, donc suivant les cercles de latitude. Mais dans le cas actuel, l'autre moitié du crâne n'empêche pas les méridiens de céder à cette tension et de se rapprocher, de sorte que les cercles de latitude (dont la moitié seule existe) ne peuvent s'allonger.

Lorsqu'on examine une calotte pareille l'oeil au-dessus d'un des pôles de pression, on voit (fig. 12) comment la figure $MABC$ se modifie suivant $M'A'B'C'$, la courbe $A'B'C'$ conservant la même longueur que $A\ B\ C$, comme nous l'avons dit plus haut.

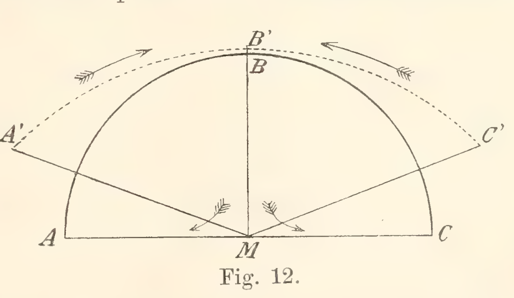


Fig. 12.

On peut se le représenter intuitivement en serrant entre les doigts, suivant deux points du bord libre diamétralement opposés, un demi-citron ou une demi-orange non arrivée à maturité; on voit alors se reproduire très nettement la déformation dont il vient d'être question.

Tous les méridiens, sauf celui du milieu MB, éprouvent une modifi-

cation telle, que leur plan change de direction; et à la périphérie ils se déplacent dans la direction de B.

Conséquemment, pour une pression en M (normale au plan de la figure) ils subissent une torsion telle que la partie la plus équatoriale se tourne vers B, ce qui doit occasionner en M une tension dans le sens opposé.

Les deux moitiés, symétriques par rapport à MB, qui, par supposition, peuvent constituer la calotte crânienne, doivent donc se détacher l'une de l'autre par suite d'une tension transversale au sens de la pression et oblique par rapport au méridien MB; et en même temps, les pôles sont déprimés dans la direction de la pression. Il peut donc se produire une déchirure, qui commence aux pôles et s'étend suivant le méridien MB. C'est précisément ce que TREUB a trouvé dans son expérience.

Une deuxième conséquence, c'est l'aplatissement des cercles de latitude, qui s'infléchissent par rapport au méridien MB; l'effet de torsion est ainsi renforcé; car partout en MB la face intérieure se distend par rapport à la face externe et toujours dans la direction des cercles de latitude. La fracture commence donc à la face interne et c'est là aussi qu'elle s'étend le plus loin.

C'est ainsi qu'on peut s'expliquer la formation des fractures méridiennes qui se propagent suivant un méridien complètement déterminé, sans s'appuyer sur la théorie des fêlures de VON WAHL.

Si l'on considère maintenant que, par la compression du crâne il se forme un pareil défoncement méridien par suite de la présence d'un endroit plus résistant, on peut, à mon avis, admettre que là aussi la même cause produira le même effet; et que c'est dans cette dépression qu'il faut chercher le fait capital pour l'origine des fractures méridiennes. La distension totale, se propageant surtout suivant les cercles de latitude, permet uniquement d'atteindre plus aisément la limite d'élasticité et facilite ainsi la rupture.

Ce qui précède n'épuise pas encore l'influence de la base sur la formation des creux.

Qu'on veuille ne pas oublier que sur le vivant, contrairement à ce qui se passe dans les expériences sur des crânes isolés, la base est en même temps le point d'attache du corps.

Quand un trauma atteint le crâne, toutes les parties de celui-ci, sauf

l'endroit de la pression et l'entourage le plus immédiat, devront s'écarter les unes de l'autres, ainsi que nous l'avons vu plus haut. C'est la base qui se déplace le moins, parce qu'elle est la partie la plus solide. En même temps, la base doit produire un déplacement du corps qui vient s'y attacher, ou inversement: le corps étant fixé au crâne rend la base encore plus forte, rien que par sa masse, et fait qu'elle présente une déformation moindre que celle qui se serait produite autrement. Cette circonstance accélère naturellement l'effet de la pression déjà existante, laquelle se propage suivant le méridien qui s'étend du pôle de pression à la base.

Outre la déformation du crâne, le trauma tend à produire un déplacement du crâne tout entier. Provisoirement, nous supposons toujours que la pression s'exerce normalement à la surface. Il faut donc que le crâne entraîne le reste du corps; donc la base est de nouveau la partie du crâne qui s'écarte des autres, car le corps qui réagit y a son point d'attache.

Si l'on mène un plan par la direction de la pression et le point le plus résistant de la base (fig. 13), ce sera précisément le plan du méridien qui joint le pôle de pression au point le plus ferme de la base.

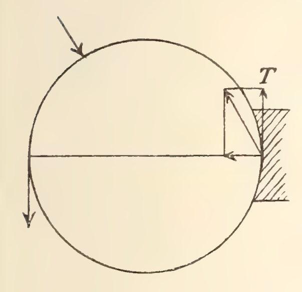


Fig. 13.

La pression se propageant jusqu'à la base y fait naître une réaction en sens opposé à la direction du trauma. Celui-ci peut se décomposer en deux forces: en une pression normale à la surface et dirigée en dedans d'où résulte, outre la réaction de tantôt, une force active refoulant la base dans le crâne; puis en une force tangentielle T qui tend à faire mouvoir la base dans la direction du méridien; ce qui fait que la base, agissant comme un coin, tend à son tour à fendre le crâne [1]) dans cette direction et en même temps à lui imprimer un mouvement de rotation.

Ce dernier effet a pour conséquence que le crâne fuit au-dessous

---

[1]) Cet effet de coin résultant d'une force tangentielle a déjà été signalé par Félizet. Il se forme ainsi des fractures dans le sens de l'action du coin; et dans le cas actuel, c'est encore le méridien situé entre la base et le point de pression.

du pôle de pression primitif; en d'autres termes la direction du trauma originaire change; elle n'est plus normale à la surface du crâne.

Toutes ces modifications ont lieu dans le même plan; toutes aussi font naître un déplacement symétrique par rapport à ce plan; et ainsi s'accentue la dépression, qui existait déjà suivant la ligne de jonction du pôle et de la base.

Par conséquent, la liaison du corps et de la tête facilitera la rupture du crâne suivant le méridien qui unit la base au pôle; et ceci explique pourquoi in vivo la loi d'Aran s'applique presque sans exceptions. La plupart des écarts à cette loi sont en effet constatés dans des expériences faites sur une tête isolée.

Il est clair qu'une compression diamétrale exercera la même influence qu'une pression simple.

D'autre part, les mêmes règles s'appliquent à chacun des deux points de pression; et en outre, ces points diamétralement opposés se trouvent toujours avec la base dans un même méridien, celui que nous avons en vue.

Ce qui prouve encore combien une vraie fracture par fêlure telle que la voulait von Wahl est peu fréquente, ce sont les cas où le point de pression est situé dans la base. Car en cet endroit le creux doit faire défaut, puisqu'il n'y a aucun méridien spécial qui, plus que tout autre, relie le point de pression à la base. Aussi, dans des cas pareils, voyons nous qu'il se forme rarement des fractures méridiennes: ou, si elles existent, elles n'ont qu'une faible étendue. Il s'y produit toujours, et presqu'exclusivement, des fractures annulaires qui s'étendent autour de l'endroit de la pression (vertèbres). La distension des méridiens est alors aussi bien plus faible, car le contenu du crâne peut se déplacer davantage, puisque la moelle allongée descend plus profondément dans le canal vertébral.

On pourrait encore faire observer, que pour un trauma normal à la partie supérieure de la tête, où la base forme ainsi le point diamétralement opposé au point de pression, il se présente fréquemment une fracture frontale, c.-à-d. une fracture méridienne très spéciale.

Dans la compression d'un oeuf, nous voyons aussi que les fractures méridiennes se forment de préférence suivant ce même méridien, transversal à l'axe longitudinal.

Il est néanmoins extrêmement difficile de faire en sorte que la pression conserve réellement une direction normale. La moindre déviation

fait dévier aussi latéralement l'oeuf ou la tête et produit de nouveau la dépression du méridien et sa rupture.

Le facteur qui alors entre aussi en jeu, c'est la déviation de la direction normale; toutefois le sens de la pression et le point le plus fort de la base restent toujours dans le même plan.

Enfin: lorsque la direction du trauma n'est pas perpendiculaire à la surface et qu'elle s'écarte beaucoup du plan méridien de la base, ce trauma déprimera avec le plus d'énergie le méridien qui se trouve dans un même plan avec la direction de la pression; et alors il se formera un enfoncement suivant ce méridien plutôt que dans le méridien de la base.

Ce fait se confirme encore pleinement dans les expériences et les autopsies. On voit que le plus souvent la fracture se propage dans la direction qui fait un angle obtus avec celle de la pression; c'est encore à mettre sur le compte de la force tangentielle agissant comme un coin.

Si donc nous récapitulons tous les résultats auxquels nous sommes arrivés dans cette étude, nous pouvons formuler les *conclusions* suivantes:

I. Eu égard à l'endroit où s'exerce la pression, on peut diviser toutes les fractures du crâne en deux groupes, savoir: celles qui se propagent suivant des cercles de latitude concentriques par rapport au point de pression et les fractures qui s'étendent suivant des méridiens et qui rayonnent du point de pression.

II. Les fractures concentriques suivant des cercles de latitude peuvent être considérées ou comme fractures d'inflexion ou bien comme fractures d'aplatissement ou de dépression. Dans le premier cas, elles commencent à la face externe; dans le second, à la face interne. On les appelle fractures annulaires. Ces fractures peuvent être de pures fractures de la calotte ou bien de la base, suivant que le trauma frappe la calotte ou la base.

III. Les fractures rayonnantes s'étendent du point de pression au point le plus résistant de la base, suivant la loi d'Aran. Elles prennent naissance par dépression ou plissement, et se propagent depuis le point de pression jusqu'au point le plus solide de la base. Si elles passent par la base, elles y suivent les points les plus faibles.

Toujours ces fractures sont à la fois fractures de la calotte et de

la base, ce qui concorde avec les phénomènes cliniques. D'ordinaire, on les appelle tout simplement fractures de la base.

IV. Les fractures radiaires qui ne se propagent pas vers la base forment l'exception; elles se produisent constamment lorsque le trauma atteint le crâne dans une direction oblique. La fracture et la direction du trauma sont toujours dans un même plan.

V. Des fractures irradiantes multiples divisent le plus souvent le fragment osseux en plusieurs parties, à l'intérieur de la fracture annulaire. Ce n'est qu'exceptionnellement qu'elles rayonnent plus loin ou qu'elles existent sans fractures annulaires, à l'état de fractures étoilées. Celles-ci peuvent se former par fêlure; mais presque toujours la raison de leur origine est un effet de coin multiple.

VI. De ce qui précède, on peut déduire pour les cas de médecine légale les conclusions suivantes, en se rappelant qu'un cercle de latitude est un petit cercle et qu'un méridien représente un grand·cercle:

a. Si l'on trouve une fracture qui s'étend suivant un petit cercle, le point atteint par le trauma est généralement situé à égale distance de tous les points de ce cercle.

b. Si l'on rencontre plusieurs petites fractures circulaires pareilles, excentriques l'une par rapport à l'autre, c'est qu'il existait plusieurs traumas, successifs ou simultanés, aux pôles de ces petits cercles.

c. Quand une fracture se propage suivant un grand cercle, celui-ci passe le plus souvent par la base; dans ce cas le trauma a été excercé à la convexité et notamment en un des points de la fracture. De plus, la direction du trauma était sensiblement normale à la surface du crâne. Une fracture existant simultanément suivant un petit cercle pourra servir alors à indiquer d'une manière plus précise, quel est le point de la fracture en grand cercle qui a été frappé.

d. Lorsqu'une fracture s'étendant suivant un grand cercle ne prend pas la direction de la base, c'est que le trauma a atteint le crâne en un des points de la fracture mais obliquement à la surface. Alors la fracture et la direction du trauma sont situées dans un même plan.

Pour terminer, il ne me semble pas superflu de donner un exposé succinct de la manière dont je me représente la formation des blessures par coups de feu, spécialement par le fusil à petit calibre.

Il se présente ici cette circonstance, que par suite de la grande vitesse de la balle, il peut se produire en certains endroits des modifications

considérables, donnant naissance à une fracture, avant même que, en raison de son élasticité, le crâne tout entier ait pu se déformer. La forme du segment de crâne qui se modifie offre elle seule alors de l'importance. Plus ce segment est petit, plus il se rapproche d'une surface plane. Ce qu'il y a donc de plus simple, c'est de faire la démonstration pour le cas d'une telle surface.

Supposons que dans ce plan, *M* soit le point atteint normalement par la balle. Dans la fig. 14, 1 pourra représenter la forme d'une section méridienne avant l'action du trauma, et 2 cette même section quelque temps après. Le point *M* s'est déplacé en *M'* et le changement de forme s'est étendu jusqu'en *u'*.

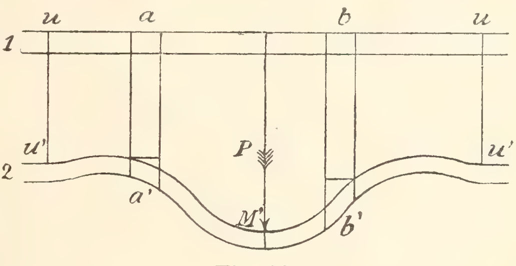


Fig. 14.

En principe, toutes les particules se sont déplacées parallèlement à *PM'*; des particules égales *a* et *b* du plan sont venues se placer en *a'* et *b'*; elles se sont d'autant plus allongées que l'angle α qu'elles font avec le plan primitif est plus considérable et cet étirement est proportionnel à la sécante de α. Plus cet angle est grand, plus la sécante augmente et plus l'extension est forte. Cet angle a sa plus grande valeur au point d'inflexion *b'*, où la courbure change de sens, de l'intérieur vers l'extérieur.

L'instant suivant, la déformation s'est propagée à une plus grande distance de *M'* et le point d'inflexion s'est déplacé. En même temps le point *M'* s'est enfoncé davantage. La vitesse de cette dépression surpasse celle de la déformation et par suite celle du déplacement du point d'inflexion; d'où il résulte que l'angle que fait le méridien, au point d'inflexion, avec sa direction première, devient plus grand.

A raison de l'augmentation de la valeur de cet angle, la distension devient plus forte, ainsi que nous l'avons dit plus haut. C'est au point d'inflexion, peu importe où il se trouve, que la limite d'élasticité sera atteinte tout d'abord; et c'est par conséquent en ce point que la cohésion sera détruite. Cette séparation des particules se produit cette fois-ci par simple étirement en un point non recourbé (le point d'inflexion) et non pas, comme dans toutes les précédentes formes stati-

ques de fractures, par rupture au point le plus fortement replié, où il existe une compression à l'une des tables et extension à l'autre table. Cette séparation se fait perpendiculairement au sens de l'étirement; et comme celui-ci a lieu suivant le méridien, la fracture sera perpendiculaire à ce méridien et elle s'étendra circulairement autour du point de pression, puisque tous les méridiens ont la même valeur.

Si la surface est tant soit peu recourbée, le point de la plus forte distension n'est pas le point d'inflexion mathématique; pour tout le reste, le même raisonnement est applicable.

Pour la table interne, la vitesse de la dépression est un peu plus petite que pour la table externe. Par conséquent le point de plus forte distension y est un peu plus éloigné du point de pression; par suite, l'ouverture produite dans la table interne est un peu plus grande que dans l'autre.

L'étirement est encore augmenté par la rotation laquelle, ainsi que l'indique de la fig. 15, recourbe aussi latéralement tous les méridiens.

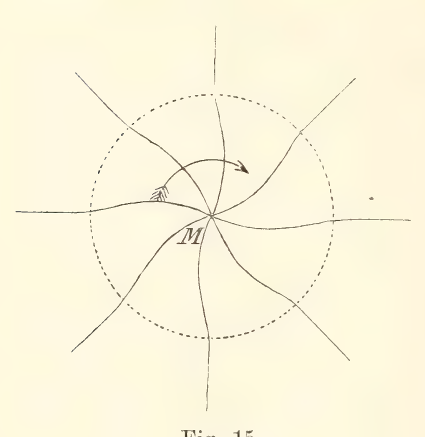


Fig. 15.

Le même effet se reproduit exactement pour le contenu du crâne et pour l'ouverture de sortie faite par la balle; on trouve toujours des passage à la forme conique, dont la section la plus faible est tournée vers le point atteint par le trauma.

Si c'est un liquide qui est atteint, ou la masse cervicale qui physiquement a beaucoup d'analogie avec un liquide, bien qu'il existe déjà une rupture de cohésion entre le canal creusé par la balle et les autres parties, le phénomène est plus complexe: par le frottement, qui est très grand de la part du long manteau de la balle, en rotation rapide, les particules liquides suivent la mouvement de la balle. Elles se déplacent donc dans le sens de la progression de celle-ci et elles tournent avec elle.

Ce mouvement de rotation est le plus rapide là où il a duré le plus longtemps et où en même temps la vitesse de la balle était la plus grande. Il se forme donc un cône liquide tournant qui, dans sa pro-

gression devient de plus en plus grand, ainsi que le fait voir le schéma de la fig. 16 au moment où la balle quitte le crâne.

Ce cône liquide est projeté avec force contre la paroi, au point où la balle s'échappe du crâne; il va donc partiellement se faire jour au dehors par l'ouverture faite par cette balle. Il tendra en même temps à agrandir cette ouverture. L'effet peut être si grand, que par l'action dynamique de cette masse cervicale, par sa poussée, le crâne vole en éclats; et que, poursuivant sa route, cette masse cervicale va se projeter à une certaine distance: c'est ce que les Allemands nomment „Sprengwirkung" [1]. Un examen attentif doit faire retrouver dans cette masse le canal creusé par la balle.

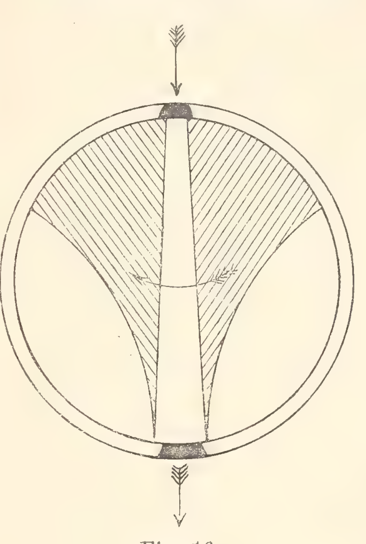


Fig. 16.

Si la vitesse est moins considérable, le frottement est plus faible et il ne sort qu'une petite partie de la masse cervicale. Le crâne lui-même, quand même il serait encore brisé par cette masse, conservera sa cohérence par la peau ou par d'autres tissus; ou bien il arrive que le cerveau ne réussit pas à briser le crâne. Alors le changement de forme qui a été provoqué à l'ouverture d'entrée, trouve le temps de s'étendre sur toute la surface; et, comme précédemment on voit se former, par inflexion, des fractures annulaires ou en latitude et des fractures méridiennes. De plus, la déformation a lieu alors aussi bien à l'ouverture d'entrée qu'à celle de sortie, et autour de chacune d'elles on trouve un système de fracture. Je n'exposerai pas ici la modification qui se produit à l'ouverture de sortie, car le crâne y subit une saillie au lieu d'être enfoncé; d'ailleurs, elle n'a qu'une faible influence sur la manière dont j'ai interprété la formation des fractures au point de vue statique.

---

[1]) Ma manière de voir, suivant laquelle la rotation favorise la „Sprengwirkung", s'écarte de l'opinion générale. Celle-ci nie l'influence de la rotation, parce qu'on observe également une „Sprengwirkung" quand le projectile ne tourne pas autour de son axe. Je crois cependant que cet argument ne prouve pas que la rotation, quand elle existe, ne puisse avoir l'effet décrit ci-dessus.

Comme la saillie et la dépression prennent de grandes proportions, et atteignent successivement un degré de plus en plus élevé, on comprend aisément qu'il peut se former plusieurs fractures annulaires. Il en est de même des fractures méridiennes; car chaque fois que la déformation s'étend à une partie plus solide du crâne, peu importe où elle existe, il se produit un creux dans le sens du méridien, du point de pression vers cette partie plus ferme; et il peut s'y former une fracture méridienne. Aussi, dans ces circonstances, rencontre-t-on beaucoup de fractures pareilles.

Je crois donc que ma manière d'expliquer le mécanisme des fractures du crâne satisfait à ce postulatum, de pouvoir rendre compte de la formation de toutes ou de presque toutes les espèces de fractures.

Amsterdam.

SUR DIVERSES FORMES DE VARIATION HÉRÉDITAIRE CHEZ LES MICROBES

PAR

M. W. BEIJERINCK.

Bien que la culture des microbes, comparée à celle des végétaux et des animaux supérieurs, entraine des difficultés nombreuses, il est incontestable, qu'une fois celles-ci surmontées, ce sont justement les microbes qui constituent des matériaux éminemment propres à l'étude des lois de l'hérédité et de la variabilité. Prendre comme point de départ l'individu isolé, ce qui naturellement est nécessaire ici, est pour eux le plus souvent presque aussi simple que chez les organismes supérieurs; et ce n'est que le défaut d'habitude qui fait paraître cette méthode embarrassante. Les générations se succèdent rapidement; des centaines, même des milliers d'individus se laissent observer dans leur descendance avec la plus grande facilité; les microbes représentent des divisions du système naturel fort distantes les unes des autres; et grande est la variabilité pour plusieurs d'entre eux [1]). Même la difficulté dans la détermination des espèces et des variétés, qui souvent n'est possible que par des expériences biochimiques, peut constituer un avantage, car justement les méthodes de distinction biochimiques offrent une très grande précision, ont été perfectionneés dans diverses directions et peuvent être comparées par des mesures. C'est ainsi qu'on arrive à

[1]) Voir Rodet, De la variabilité dans les microbes. Paris 1894. Les sources bibliographiques font défaut dans cet ouvrage et les assertions n'y méritent pas toutes confiance.

distinguer par le titrage les espèces et les variétés des ferments lactiques, et les levûres alcooliques à l'aide du saccharimètre; de plus, on peut prendre pour base de la fermentation lactique ou alcoolique tels hydrates de carbone que l'on veut. A toutes ces considérations vient encore s'ajouter cette circonstance qu'avec les microbes on peut facilement faire des expériences relatives à la concurrence, ce qui chez les plantes ou les animaux d'ordre élevé est difficile ou même impossible; et l'on sait quelle est la subtilité des différenciations que l'on peut établir de la sorte.

En comparant les résultats obtenus chez les microbes avec les règles que l'on observe chez les organismes supérieurs, il faut tenir compte, en premier lieu, de l'absence de sexualité par laquelle la variabilité des microbes peut être comparée à celle des bourgeons („accidents") chez les végétaux supérieurs; et, en second lieu, du caractère unicellulaire des microbes. En ce qui concerne le premier point, l'expérience acquise au sujet des gemmo-variants [1]) des plantes supérieures semble démontrer qu'il n'existe aucune différence essentielle entre la variabilité par bourgeons et celle par semences. Pour ce qui regarde l'unicellularité des microbes, je suis d'avis que par là les phénomènes de variabilité sont rendus plus nets sans devenir autres que chez les organismes pluricellulaires. On peut d'ailleurs, suivant le point de vue où l'on se place, comparer le microbe individuel avec la totalité de l'individu des organismes plus élevés, ou bien avec une seule cellule de ces derniers; — les deux comparaisons sont exactes [2]).

1. *Dégénérescence.*

Il est de notoriété générale, dans les laboratoires bactériologiques, que plusieurs espèces de microbes éprouvent, par des inoculations réitérées, des modifications lentes mais profondes, de telle sorte que des cultures longtemps poursuivies ne correspondent plus du tout aux descriptions

---

[1]) Je me permettrai cette expression au lieu de la périphrase: variants par bourgeons ou „accidents".

[2]) On trouve, à ce sujet, des considérations intéressantes, dans WHITMAN, The inadequacy of the cell-theory of development. *Biological Lectures at the Wood's Holl Laboratory*, 1893, p. 105, Boston 1894.

qu'en ont données ceux qui les ont découvertes, peu après les avoir isolées de la nature pour la première fois. En certain cas, on peut suivre assez exactement le mode suivant lequel le changement s'opère; et alors s'observent trois formes principales de variabilité: la dégénérescence, la transformation et la variation ordinaire.

On isole une espèce de la nature et l'on trouve, que dans les cultures, après quelques transports où se succèdent des centaines ou des milliers de générations de cellules, elle se développe parfaitement bien; de sorte que, tout d'abord, on s'imagine être bien instruit sur le mode de nutrition et les autres conditions vitales. Mais peu à peu il devient moins aisé de bien faire croître les nouvelles cultures; et finalement l'opération devient pénible, les matériaux de la culture deviennent peu intéressants, et ils seraient même totalement méconnaissables si l'on n'avait pas observé minutieusement les diverses phases de la dégénérescence. En certains cas, une culture longtemps continuée au-dessus de la température optimale de croissance, ou une concentration trop forte du milieu nutritif, conduisent à la dégénérescence. Chez quelques micro-aérophiles, p. ex. pour les bactéries du lait filant (*Streptococcus hollandiae*), la régularisation inadéquate de la tension de l'oxygène occasionne une disparition rapide, complète en peu de jours, du caractère de la sécrétion muqueuse, alors que, par la même cause, la force de croissance de cette bactérie ne s'évanouit complètement que bien longtemps après. En d'autres cas, tels que chez une des bactéries phosphorescentes, *Photobacter degenerans* FISCHER, que l'on rencontre assez souvent dans la mer du Nord, la dégénérescence arrive sans cause appréciable et en un temps très court, de manière qu'en une couple de semaines les cultures peuvent cesser d'exister. La dégénérescence se produit, non par sauts brusques, mais d'une façon continue, et elle atteint à la fois et dans la même mesure tous les individus mis en culture, de sorte qu'elle ne peut être empêchée par sélection de colonies.

2. *Transformation.*

Dans la transformation, il se perd un caractère chez tous les individus en culture, en même temps qu'un autre le remplace; ou bien, il se développe tout simplement un nouveau caractère; ou enfin, un caractère s'évanouit sans substitution appréciable. C'est ainsi que les

cultures du *Photobacter luminosum* deviennent sombres, dans l'espace de quelques mois, par un procédé de transformation lente, où ils passent à une forme croissant plus rapidement, et qui dédouble la nourriture plus complètement que la forme normale. Ici donc l'augmentation dans l'énergie de croissance est venue se substituer à la diminution de la puissance lumineuse.

Il est à remarquer, que chez cette bactérie lumineuse la transformation s'arrête souvent tout d'un coup, et est remplacée par un procédé de variation dans lequel, à côté d'une forme parfaitement sombre (le variant), la forme lumineuse se regénère avec toute son énergie primitive. Ceci n'est pas la même chose qu'un atavisme ordinaire, où la souche qui fournit l'ataviste n'éprouve plus de modification ultérieure; mais on peut probablement comparer ce fait à la disjonction d'un hybride en ses deux constituants. Ce qui est favorable à ce phénomène, c'est une division lente des cellules, p. ex. une culture à basse température. Par contre, il se peut que la cause de la transformation soit précisément un processus de division cellulaire trop rapide, dans lequel le photoplasme, qui paraît croître plus lentement que le reste du protoplasme, éprouve un retard dans son développement.

Chez une autre bactérie marine lumineuse, très commune sur nos côtes pendant l'année 1898, le *Photobacter hollandiae*, je n'ai pu observer jusqu'ici que la seule transformation, de sorte que cette espèce disparaît promptement des cultures à l'état de bactérie lumineuse.

J'ai constaté, sans aucune autre modification apparente, chez une bactérie pigmentaire, le *Bacillus viridus*, que la faculté, originairement très énergique, de dissoudre la gélatine s'évanouissait lentement chez tous les individus.

Et inversement, chez certains vibrions j'ai vu, d'une manière analogue, des individus ne dissolvant pas la gélatine donner naissance à d'autres qui effectuaient cette dissolution.

Les nouvelles formes qui prennent naissance de la sorte font, à un examen superficiel, tout-à-fait la même impression que de nouvelles espèces stables. Elles ne peuvent toutefois leur être assimilées, car elles ne se différencient de la forme mère que par un seul caractère ou par un petit nombre de caractères dépendants, ce qui les fait classer dans le système au rang des variants, ainsi que cela a lieu pour le cas qui va suivre.

3. *Variation ordinaire.*

La troisième forme de la variabilité et la plus fréquente c'est la *variation ordinaire*. Ici la forme normale demeure invariable, mais de temps en temps elle produit des individus, les variants, qui dès l'origine sont constants et restent tels, mais qui à leur tour donnent naissance, de temps à autres, à d'autres variants parmi lesquels la forme normale peut se présenter comme forme atavique. Ces variants correspondent vraisemblablement à ces nombreuses variétés ou races que l'on connait chez les plantes cultivées et les animaux domestiques et aussi, je pense, aux nouvelles formes intéressantes que M. DE VRIES a obtenues de l'*Oenothera lamarckiana* [1]). Elles rappellent aussi, à beaucoup d'égards, la pléomorphie chez les champignons, que dans les laboratoires on peut observer très facilement chez les formes-levûres des Ustilaginées, et sur laquelle M. BREFELD surtout a fait de nombreuses recherches [2]).

J'ai adopté les dénominations de variants et de sous-variants, parce que, dans les produits de variation héréditaire que nous considérons ici, lesquels diffèrent beaucoup en apparence mais fort peu en réalité de la forme normale, j'ai cru voir les échelons du système naturel immédiatement au-dessus de l'individualité; et ce sont là les dénominations admises conformément aux règles de la nomenclature botanique [3]).

En ce qui concerne les sections supérieures à l'espèce, DE CANDOLLE est d'avis qu'il n'est pas nécessaire de les définir et je suis complètement d'accord avec lui. Mais ce qui est assez étrange, c'est qu'il essaie de le faire pour les rangs inférieurs à la conception de l'espèce, chez lesquels il admet, comme mesure des variations, la constance plus ou moins grande lors des semis. Ceci n'est guère logique; ici encore les définitions sont superflues.

Il est probable que diverses causes donnent lieu à l'origine des variants. Une croissance de longue durée accompagnée de nutrition

---

[1]) *Versl. Kon. Akad. v. Wetensch.* 29 Sept. 1900, p. 246. *Comptes rendus*, T. 131, p. 124 et 516; 1900.

[2]) Botanische Untersuchungen über Hefenpilze. Heft 5, 1883.

[3]) A. DE CANDOLLE. Lois de la nomenclature botanique. 2e Ed. p. 15, 1867; et Nouvelles remarques, p. 48 et 53, 1883.

insuffisante et une action prolongée des produits de sécrétion propres des microbes, peuvent être considérées avec assez de certitude comme des causes de cette nature.

Rarement, peut-être jamais paraît-il, le variant ne dérive de la forme mère par une division unique des cellules, mais, seulement après quelques divisions intermédiaires dont la marche est très rapide. A ces dernières divisions correspondent les sous-variants, avec tendance à l'atavisme ou variation ultérieure, et qui ne se maintiennent que par sélection de colonies.

Je vais décrire à présent quelques exemples de variation ordinaire; je ferai mention d'abord de quelques cas de formation de variants héréditairement constants, qui paraissent ne plus pouvoir retourner à la forme primitive; et puis, du cas plus compliqué de variants constants et variants variables, issus d'une même espèce, et dont quelques-uns des derniers ont une grande tendance à l'atavisme. C'est ce cas que j'ai étudié en détail chez la bactérie lumineuse des Indes Occidentales et les espèces voisines.

A ces exemples, je pourrais en ajouter beaucoup d'autres, car la plupart des microbes, dont je me suis longuement occupé, fournissaient dans mes cultures des variants plus ou moins constants par hérédité. Où la variabilité est aussi très grande c'est chez les myceliums des Champignons, pour lesquels je renvoie entre autres aux phénomènes offerts par le ferment éthylacétique, que j'ai décrits et démontrés en 1895 au Congrès des sciences naturelles et médicales à Amsterdam [1]), et chez lesquels la transformation et la variation ordinaire se présentent à la fois.

4. *Variations chez le Schizosaccharomyces octosporus* [2]).

J'ai découvert cette curieuse levûre du maltose en 1893 sur des fruits secs de l'Orient, tels que des raisins de Corinthe, des dattes, des raisins secs et des figues. J'avais trouvé une bonne méthode pour séparer cette espèce des autres microbes, ce qui permet de l'isoler de son milieu

---

[1]) *Handelingen van het* 5e *Natuur- en Geneeskundig Congres*, p. 301, 1895.

[2]) *Centralblatt für Bacteriologie*, Bd. 16. p. 49, 1894 et Ibid. Abth. 2 Bd. 3, p. 449, 1897. En 1897, j'ai assimilé le variant avec une „race vegetative", mais à présent je suis d'avis que j'en ai ainsi exagéré la valeur systématique.

naturel et de la cultiver de l'état sauvage autant de fois qu'on le désire. J'ai reconnu cette levûre comme un organisme universellement répandu en Grèce, en Turquie, en Italie, dans l'Asie mineure et à Java sous une seule et même variété. Après plusieurs isolations, j'ai trouvé en 1897 [1]) une nouvelle variété sur des dattes du Nord de l'Afrique. La culture a lieu, ainsi que chez la levûre de bière, sur le moût gélatiné. De même que le glucose et le lévulose, le maltose subit une énergique fermentation alcoolique; le sucre de canne pas du tout.

La forme ordinaire aussi bien que la variété nouvelle produisent des sporanges à 8 spores; celles-ci se colorent en bleu intense par l'action de l'iode. Durant la croissance, la levûre sécrète un peu de diastase. L'état végétatif, qui précède la sporulation, ainsi que le variant végétatif, qui ne produit plus de spores et dont nous parlerons plus en détail plus loin, se multiplient par division (et non par bourgeonnement comme d'autres levûres) et se colorent en jaune par l'iode; le glycogène y fait absolument défaut. Il est par conséquent possible, en versant sur une culture une solution d'iode, de reconnaître immédiatement parmi des milliers de colonies, celles qui renferment des spores et de déterminer, avec une assez grande précision, le nombre des spores qui s'y trouvent d'après l'intensité de la teinte bleue. La variété provenant de dattes diffère de la forme principale en ce que chez cette dernière les sporanges ont une configuration ellipsoïdale, renflée au milieu, tandis que chez la variété c'est juste au milieu que ces sporanges sont rétrécis; et d'autre part, par plusieurs autres caractères peu saillants, qui ne deviennent appréciables que par la pratique.

Les deux formes, tant la forme principale que la variété, produisent, lors du vieillissement des cultures, un variant qui s'éloigne si considérablement de la forme normale, que si l'on rencontrait ces variants dans la nature, on en ferait à coup sûr une nouvelle espèce, sinon un nouveau genre. Les cellules sont sphériques et non allongées comme dans la forme normale; mais la multiplication s'effectue encore ici exclusivement par division. Il ne se produit absolument pas de spores.

Pour autant que j'ai pu m'en assurer jusqu'ici, ce variant sort soudain de la forme normale, laquelle d'ailleurs se reproduit sans altération

---

[1]) En même temps qu'une nouvelle espèce de *Schizosaccharomyces* totalement dissemblable.

et peut sans cesse reformer le même variant. Les premiers individus variants s'observent dans les cultures qui, pendant une couple de semaines, se sont développées sans transport sur un nouveau milieu; et leurs descendants continuent encore quelque temps à se diviser sur le terrain de culture presque épuisé, après que la forme normale s'y est refusée. Ceci démontre une recrudescence de force végétative dans les variants, comparés avec la forme sporogène, au moins dans les circonstances qui dominent dans l'ancien milieu nutritif; mais dans un milieu frais je n'ai rien pu voir de cette différence.

Malgré les transports réitérés, le variant est encore demeuré parfaitement stable déjà depuis plus de trois ans, c'est à dire après des milliers de générations de cellules; jamais on n'a pu y découvrir même un seul sporange, ce qui peut se constater d'un seul coup d'œil dans la préparation microscopique, par la réaction de l'iode. Il est possible, probable même, que dans le variant la faculté de produire des spores demeure encore à l'état latent; mais ce fait n'est pas démontré.

Chez la variété isolée de dattes se présentent, lors de la formation du variant, aussi des sous-variants, c'est à dire des formes intermédiaires entre la forme normale et le variant, tandis que je n'ai pu découvrir ces sous-variants dans les variétés provenant de raisins de Corinthe. Les sous-variants produisent encore quelques sporanges, dans lesquels on ne trouve, le plus souvent, que moins de huit spores. J'ai pu, sans beaucoup de peine, isoler d'un millier de colonies trois sous-variants, qui appartiennent à deux types, lesquels se montraient tous les deux constants dans les transports, mais qui, en vieillissant donnent, de la manière ordinaire, le variant parfaitement asporogène; de sorte que, pour les conserver, il faut les multiplier par les spores. Ceci peut se faire en pasteurisant les matériaux d'ensemencement à 55° C., température à laquelle les cellules végétatives meurent, tandis que les spores restent vivants.

En continuant ces manipulations, j'ai obtenu de nouveaux sous-variants. L'un de ceux-ci donne naissance à des sporanges sphériques, avec 4 à 8 spores, et à première vue on croirait voir une nouvelle espèce. Les cellules et les sporanges rappellent le variant végétatif, qui aurait récupéré la faculté de former des spores. Mais tous les caractères restent compris dans les limites de la forme normale et du variant asporogène. Bien que cette forme soit aussi héréditairement stable, je ne puis donc y voir une nouvelle variété, mais seulement un variant nouveau.

Ce qui est curieux ici, c'est que les variants d'une même génération,

c'est à dire ceux qui prennent naissance par un seul et même ensemencement, se montrent toujours très différents par la teinte de la réaction de l'iode et ce par des bonds très appréciables; ils ne constituent donc pas des séries continues entre les formes types et les variants principaux. Mais je pense que ceci est une conséquence du nombre restreint de colonies, que l'on peut produire dans chaque expérience; ce nombre en effet ne s'élève qu'à un ou deux mille; et il sera peut-être possible de combler les lacunes par des sous-variants d'autres cultures, qui apparemment deviennent plus rares à mesure que les sauts sont plus petits.

La question, pourquoi les sous-variants sont bien moins fréquents que les variants principaux, ne peut encore être complètement tranchée, mais l'existence des sous-variants démontre, que les sauts considérables et subits, offerts partout par les variations dans les règnes végétal et animal, ne constituent pas un attribut indispensable de la variabilité. D'autre part, ces sous-variants font voir encore, que même de très petites divergences peuvent être, dans une forte mesure, constantes par hérédité [1]).

5. *Variation chez le Bacillus prodigiosus.*

Cette bactérie pigmentaire rouge très connue existe dans mes cultures en trois variétés naturelles bien distinctes. L'une d'entre elles ne liquéfie pas la gélatine de culture [2]); des deux autres, qui le font bien, l'une [3]) à la propriété de faire fermenter toutes sortes d'hydrates de carbone avec dégagement d'hydrogène, l'autre n'a pas cette faculté [4]). Toutes les trois engendrent, dans des cultures vieillies, un variant qui est complètement incolore mais qui, sous tout autre rapport, possède les propriétés de la forme normale dont il est issu; de sorte qu'il existe ainsi des variants incolores, les uns non liquéfiants, les autres liquéfiants et fermentants, d'autres enfin liquéfiants et non fermentants. Dans mes

---

[1]) Pour les phénomènes de variation plus compliqués chez quelques espèces de *Saccharomyces*, je renvoie à mon travail „Sur la régénération des spores chez les levûres etc. *Archives Néerlandaises*, Sér. 2, T. 2, p. 269, 1899.

[2]) Isolée de pommes de terre devenues creuses dans le sol et qui m'ont été envoyées par M. le Prof. Ritzema Bos.

[3]) Isolée de nodosités de trèfle rouge.

[4]) Isolée d'os étalés à l'air libre sur l'amas d'os de la fabrique de colle forte à Delft.

expériences, tous ces variants sont restés stables dans leur descendance et ne donnent pas de formes ataviques identiques à la forme mère, c. à. d. des colonies de teinte rouge. Il n'y a pas de doute que, si l'on rencontrait ces variants dans la nature, non accompagnés des formes normales dont ils sont issus, on les considérerait comme autant d'espèces nouvelles. Et cependant il ne serait pas correct de les admettre comme espèces dans le système, car un examen plus approfondi apprend, qu'à part la faculté de former du pigment, ils sont, sous tous les autres rapports, identiques aux formes normales, et un point unique de divergence ne peut définir qu'un seul variant.

Je ne doute nullement que le *Bacillus prodigiosus* ne puisse encore varier dans d'autres directions; ceci résulte déjà de ce fait, que j'ai pu trouver trois variétés naturelles très différentes, qui toutes les trois produisent du pigment rouge. Mais je ne me suis donné aucune peine pour rechercher d'autres variétés.

Les sous-variants compris entre les formes normales et les variants incolores nommés plus haut sont, ou du moins paraissent, plus rares que le variant principal. Ils sont colorés en rose et sont peut-être un peu moins stables que la forme normale, car ils semblent reproduire plus aisément que cette dernière le variant principal stable et incolore; de plus, ils montrent une tendance à l'atavisme. Chez chaque variété naturelle, je n'ai observé qu'un ou deux sous-variants roses.

6. *Variations chez le Photobacter indicum.*

Cette bactérie lumineuse a été isolée de l'eau de mer le 10 janvier 1886 par M. Fischer de Kiel, à proximité de la petite Antille Santa Cruz. J'en ai reçu des matériaux en mai 1887 et depuis lors j'en ai poursuivi la culture sans interruption jusqu'à ce jour. Déjà en 1887, j'ai pu remarquer que par vieillissement des cultures il se produit deux variants principaux et en si grand nombre que la forme normale peut être supplantée par eux en grande partie, mais non en totalité. L'un de ces variants est ou totalement ou presque totalement obscur; l'autre croît beaucoup plus lentement que la forme normale; il est presqu'entièrement immobile, tandis que la forme normale présente une forte mobilité. Je nommerai ces variants *Ph. indicum* vnt. *obscurum* et *Ph. indicum* vnt. *parvum.* Plus tard, j'ai trouvé d'autres variants qui sont moins communs. Il y a, en outre, des sous-variants, dont j'ai examiné ceux

qui sont intermédiaires entre la forme normale et le variant *obscurum*; ils produisent, de temps en temps, des formes ataviques et varient en se rapprochant davantage de *l'obscurum*; mais on peut les rendre stables par sélection de colonies.

Malgré cette grande variabilité, j'ai réussi, également par sélection de colonies, à maintenir la souche sans modification durant les 13 années que la culture en a été poursuive dans mon laboratoire, ce qui est tout à fait remarquable si l'on songe au lieu d'origine.

Les variants et les sous-variants naissent toujours de la même manière de la souche principale. On peut les ramener à deux types: les variables et les invariables. Tous les variants lumineux sont plus ou moins changeants.

Le variant *parvum* accuse une tendance particulièrement grande à l'atavisme, de sorte que déjà de la première transplantation sur un milieu de culture frais, il en naît beaucoup de formes normales.

Les variants *obscurum* sont plus stables. Ou bien cette stabilité est entière, et dans ce cas paraît-il, il ne s'en régénère plus jamais des formes lumineuses; ou bien la stabilité est incomplète et après quelques divisions cellulaires, qui correspondent à autant de stades de sous-variants, la forme normale reparaît avec toute son énergie lumineuse. Les variants obscurs, qui de cette manière régénèrent des cultures lumineuses, démontrent qu'on rencontre aussi dans les cultures de laboratoire une variabilité progressive [1]).

Les variants et les sous-variants se reproduisent sans modification à côté des formes ataviques, de sorte qu'il est possible, par une sélection non-interrompue de colonies, d'en conserver des cultures tout aussi stables que celles de la forme normale. Sans sélection de colonies, on ne pourra guère ni observer ni garder ces variants variables, et il est naturel que dans les transports ordinaires, ils disparaissent constamment des cultures, parce qu'ils sont continuellement remplacés par les variants plus stables dans leur descendants et par la forme normale comme forme atavique.

Le variant prend naissance, non par une seule division cellulaire

---

[1]) On peut distinguer: la variabilité rétrograde ou analytique, dans laquelle un caractère disparaît en totalité ou en partie, — la variabilité substitutive, où un caractère se remplace par un autre, totalement ou partiellement, — et la variabilité progressive ou synthétique, où un nouveau caractère vient s'ajouter à ceux qui existent déjà.

hétérogène, mais après quelques divisions préliminaires, qui correspondent à autant de sous-variants. J'ai pu sans peine distinguer deux de ces sauts des sous-variants; mais il est possible qu'il y en ait davantage, trop peu différenciés pour que j'aie pu les observer. Il est encore vraisemblable, que suivant les conditions de culture, le nombre de ces divisions préliminaires et, par suite, celui des sous-variants compris entre la forme normale et le variant principal, pourrait devenir plus grand ou plus petit.

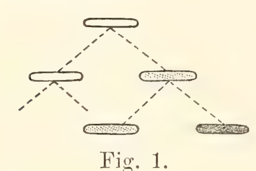


Fig. 1.

Marche probable du développement du variant sombre par division hétérogène des cellules, ou par *évolution*.

Le variant *obscurum* prend probablement naissance suivant le schéma de la fig. 1.

Pour plus de simplicité on n'y a indiqué en pointillé qu'un seul stade intermédiaire peu lumineux (sousvariant); le variant principal obscur est figuré en noir, la forme normale et fortement lumineuse en blanc. Ce schéma correspond à ce qu'on peut appeler le *développement* du variant par division cellulaire hétérogène directe ou *par évolution.*

Moins probable est le *développement* du variant par division cellulaire hétérogène indirecte, c. à. d. *par transformation ou épigénèse,* représenté dans la Fig. 2.

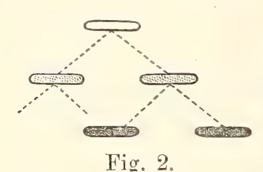


Fig. 2.

Marche moins probable du développement du variant *obscurum* par division cellulaire hétérogène indirecte ou par *épigénèse.*

Les divisions préparatoires des cellules dans le cas de retour à la forme lumineuse normale aux dépens des sous-variants obscurs ou faiblement lumineux, encore susceptibles d'atavisme, correspondent aussi probablement au schéma de la Fig 1.

En représentant par • la forme normale, par — le variant *obscurum* et par + le variant *parvum,* on pourra, abstraction faite des sous-variants, construire comme dans la Fig. 3 l'arbre généalogique de la forme normale du *Ph. indicum.*

Elle fait voir que les 2 premiers transports n'ont fourni rien d'autre que la forme normale; au troisième, se sont développés en outre les variants *obscurum* et *parvum,* mais issus de cellules qui étaient soumises à des conditions particulières. Les nombres 2 et 3 ont été choisis arbitrairement pour les générations, car le nombre de générations, après lequel la variation a lieu, peut lui-même être réglé d'une manière arbi-

traire, puisqu'on peut arrêter longtemps la variation par une transplantation hâtive des jeunes cultures sur de l'agar de bouillon de poisson (mais non pas en cultivant sur la gélatine de bouillon de poisson, car dans ce cas la variation est très grande) [1]).

Fig. 3.
Arbre genéalogique du *Ph. indicum* forme normale.

Pour le variant *parvum* l'arbre généalogique est quelque peu différent de celui de la forme normale parce qu'il y a beaucoup d'atavistes (Fig. 4).

Celui du variant *obscurum* peut, en ce qui concerne la forme constante, se représenter par un signe unique.

L'*obscurum* variable reproduit à son tour des atavistes, moins cependant que *parvum*; et, en outre, des variants *parvum* (Fig. 5).

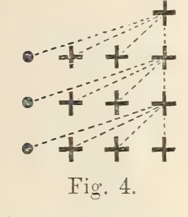


Fig. 4.
Arbre généalogique du variant *parvum*.

Comme nous l'avons dit, les sous-variants ont été laissés de côté dans les trois derniers schémas.

Je n'ai pas réussi à faire naître du *Ph. indicum* une forme lumineuse qui fût tout à fait constante, c. à. d. une forme qui ne produisît pas de variants-obscurs, bien que je me sois efforcé d'y parvenir par une sélection poursuivie durant de longues années. Il est clair que les conditions de la culture des formes lumineuses donnent lieu inévitablement à la formation de ces variants. Il résulte d'ailleurs des observations qui vont suivre que la faculté de varier d'une façon tout à fait déterminée est profondement enracinée dans la nature de la cellule.

Fig. 5.
Arbre généalogique de l'*obscurum* variable.

Il y a une couple d'années, M. Fischer de Kiel m'a fait parvenir de nouveaux matériaux du *Ph. indicum*, lesquels avaient donc été transplantés des années durant dans son laboratoire. Relativement à ma souche, il s'était produit assez de divergences; mais j'ai pu en cultiver cependant la forme normale et les deux variants *obscurum* et *parvum* par sélection de colonies et à l'état de formes constantes.

En examinant un grand nombre d'échantillons d'eau de mer, pris en toute saison, à proximité de Scheveningen,

[1]) Je me propose de revenir sur ces faits, qui semblent jeter quelque lumière sur les causes intimes de la variabilité, à une prochaine occasion.

de Bergen op Zoom et de den Helder, et recueillis en partie loin de la côte [1]), je n'ai jamais trouvé le *Ph. indicum* lui même; mais, à trois reprises, des formes que l'on pourrait, par une acception large de l'idée de l'espèce, considérer comme des variétés, sinon comme des espèces très-voisines (je les nomme *Ph. splendidum* et *Ph. splendor maris*). Déjà peu de temps après l'isolement, elles reproduisaient des variants, dont l'un est totalement obscur et se forme en si grande quantité que, dans des cultures qui sont transplantées avec peu de soin, la forme normale et par suite la faculté lumineuse disparaissent complètement.

C'est ainsi qu'une culture à 22° C. de *splendor maris*, issue d'une seule colonie lumineuse, après avoir été transportée six fois en 12 jours sur de la gélatine au bouillon de poisson, a donné 1800 variants sombres sur 22 colonies lumineuses. Toutefois, la culture transportée six fois dans le même laps de temps sur l'agar au bouillon de poisson ne renfermait absolument aucun variant. De même la première culture, qui n'avait plus été transplantée, laquelle avait donc eu peu d'occasion de croître, ne contenait elle aussi aucun variant après 12 jours, conformément à la règle que lors d'un arrêt dans la croissance il ne survient pas de variabilité.

Le variant *parvum* se reconnaît encore tout aussi distinctement chez les *Ph. splendidum* et *Ph. splendor maris* que chez le *Ph. indicum* même; et il retourne fréquemment ici aussi vers les formes primitives par atavisme.

Me basant sur ces résultats, je tiens pour vraisemblable que la cause qui donne lieu à la naissance des variants est active, non dans les cultures artificielles exclusivement, mais aussi dans la mer même, de sorte qu'ici encore il peut se faire que des formes non-lumineuses isolées de la mer, soient prises à l'origine pour des espèces particulières,

---

[1]) Je suis redevable d'un grand nombre de ces échantillons à la bienveillance de M. le Dr. Hoek. On y a reconnu, pendant les années 1898, 1899 et 1900, généralement diverses espèces de bactéries lumineuses, dans la proportion collective de 0,1 jusqu'à 5 et même 7 % de toutes les bactéries présentes, mais en 1901 le nombre de bactéries lumineuses était singulièrement amoindri. Ce sont surtout le *Ph. luminosum* et une autre espèce tout à fait différente mais qui s'en distingue difficilement, le *Ph. hollandiae*, qui s'observent fréquemment. Le *Ph. degenerans* y est aussi très nombreux.

tandis qu'un examen plus attentif fera reconnaître que ce sont des variants de bactéries lumineuses déjà connues.

En ayant égard à certaines conditions générales, on peut retarder considérablement, comme on l'a vu, la formation de variants obscurs, bien qu'on ne puisse l'empêcher complètement. Il faut compter parmi ces conditions, une nourriture substantielle et une croissance énergique au-dessous de l'optimum de température, libre accès de l'oxygène, tel qu'on peut l'atteindre dans les cultures sur agar-agar, et exclusion totale de l'action des produits propres de sécrétion des bactéries lumineuses, ce à quoi on arrive par un prompt transport des jeunes cultures dans un terrain frais.

7. *Conclusion.*

Je commence par signaler que la variabilité héréditaire est une fonction de la croissance, surtout de la croissance ralentie; mais, que lors de l'arrêt de celle-ci il ne se produit pas de variation. Et d'autre part, que la variabilité n'atteint jamais qu'un seul caractère indépendant à la fois. Un seul des caractères de la forme normale se modifie, partiellement dans le sous-variant et en totalité dans le variant principal. Dans les nouvelles variétés et espèces, la variation s'étend à plusieurs caractères indépendants.

Ensuite, si je résume tout ce qui précède, j'arrive aux conclusions suivantes. Les formes de variabilité héréditaire que nous considérons ici, appartiennent à trois types: Dans la *dégénérescence,* tous les individus, par un processus lent de variabilité, perdent leur force de croissance, de sorte que l'espèce peut cesser d'exister. Par la *transformation,* qui semble se présenter plus rarement, tous les individus perdent un caractère déterminé et acquièrent en retour, ou n'acquièrent pas, un autre caractère. Dans la variabilité héréditaire ordinaire ou *variation,* quelques individus, les variants, prennent naissance de la forme normale, probablement par division cellulaire hétérogène (évolution), et le plus souvent ils diffèrent de la forme type par un caractère très marqué. A côté de ces variants, la forme normale elle-même se reproduit sans modification. Les variants sont stables de la même manière que les espèces indépendantes; tantôt cette stabilité est complète; en d'autres cas, il se produit des atavistes, qui sont identiques à la forme normale. On *rencontre* bien moins de sous-variants, c'est à dire des formes intermédiaires entre

la normale et le variant, que les variants mêmes; mais peut être ne manquent elles jamais et sont elles stables de la même manière que les formes normales. Il n'est pas certain qu'à l'origine les sous-variants se *forment* aussi en moindre quantité que les variants principaux; ce qu'on observe, c'est qu'ils disparaissent rapidement des cultures et qu'ils sont remplacés par la forme normale et les variants principaux à moins qu'ils ne soient fixés par sélection de colonies. D'ailleurs, tout degré de variation, quelque faible qu'il soit, est susceptible d'être fixé.

La rareté des sous-variants jette quelque lumière sur les faits suivants: *En premier lieu* (par la comparaison des microbes individuels avec les individus des organismes supérieurs) sur la distinction nette qui existe entre la plupart des variétés et espèces des plantes et animaux supérieurs; car ces dernières se produisent par des processus de variation répétée intéressant divers caractères; et il y a donc la plus grande probabilité qu'à cette variation ultérieure prendront part, généralement non les sous-variants rares et difficiles à différencier, mais bien les variants généraux pour lesquels la distinction peut s'établir nettement [1]).

En second lieu (par la comparaison des microbes individuels avec les tissus cellulaires des organismes supérieurs) sur les limites non moins tranchées entre les tissus et les organes d'un seul et même individu, —

---

[1]) Je suis tout à fait de l'avis de M. de Vries que l'origine des espèces doit souvent être cherchée dans les variants qui se forment presque subitement, ou dans les mutants comme il les appelle. C'est d'ailleurs aussi la conclusion à laquelle est arrivé M. Galton à l'égard des races et qu'il a signalée depuis 1892 à diverses reprises, la dernière fois, si je suis bien informé, dans *Nature*, T. 58, p. 247, 1898, dans les termes suivants: „I have frequently insisted that these sports or „aberrances" (if I may coin the word) are notable factors in the evolution of races. Certainly the successive improvements of breeds of domestic animals generally, as in those of horses in particular, usually make fresh starts from decided sports or aberrances and are by no means always developed slowly through the accumulation of minute and favourable variations during a long succession of generations." Ainsi nous sommes arrivés, Galton, De Vries et moi, par des chemins entièrement différents, à la même conclusion relativement à l'origine probable de beaucoup d'espèces et de races. Mais par les aberrants de Galton, les mutants de de Vries et mes variants, la grande difficulté que l'on éprouve à expliquer les adaptations, n'a pas été surmontée. D'après mon opinion ce sont les sous-variants qui dans certains cas sont le point de départ des caractères adaptatifs. Mais il semble que leur explication complète exige encore l'admission d'autres formes de variation héréditaire que celles considérées dans ce mémoire.

car ceux-ci ont été constitués par autant de variants cellulaires des cellules embryonnaires, lesquels variants refouleront les sous-variants cellulaires.

Il n'est pas invraisemblable qu'on s'apercevra que plusieurs prétendues espèces ne sont que des variants d'autres espèces et non de „bonnes espèces". Chez les microbes surtout, où l'absence de croisement doit favoriser dans une large mesure la longue existence des variants une fois formés, il est à prévoir, que dans la nature on trouvera fréquemment des variants, qui se maintiendront longtemps au lieu de leur origine. Si on les isole, il est presque certain que l'expérimentateur qui les découvre croira y voir tout d'abord des espèces nouvelles; et ce n'est qu'après un examen minutieux qu'il reconnaîtra dans la forme nouvelle le variant d'une autre espèce.

Les sous-variants des microbes démontrent que les caractères qui font totalement défaut chez les variants principaux, disparaissent par petits bonds des formes normales lors des divisions cellulaires successives. En d'autres cas cependant, les variants principaux semblent s'être produits tout d'un coup, d'où il résulterait, qu'un caractère peut aussi en un seul saut disparaître dans la division cellulaire; mais dans ce cas, les sous-variants peuvent s'être dérobés à l'observation.

Les variants des microbes, c'est à dire les variants cellulaires, montrent que d'une cellule naissent des cellules-filles non identiques à la cellule-mère. Bien qu'on ne connaisse que d'une manière imparfaite la manière dont cela a lieu, le fait prouve néanmoins l'existence de la formation hétérogène de cellules, soit par division hétérogène directe (évolution) (fig. 1), ou, ce qui est moins vraisemblable, par transformation (épigénèse) (fig. 2).

Pour faire voir avec quelle obstination on regarde toujours encore comme impossible la formation hétérogène des cellules et pour montrer que dès lors il n'est pas superflu d'en fournir une preuve nouvelle, je renvoie à l'ouvrage connu de O. Hertwig „Die Zelle und die Gewebe", dans lequel on peut lire entre autres à la page 64 Bd. 2 Ed. 1898 les lignes suivantes: „Die Theorie der heterogenen Zeugung, wo si aufgestellt wurde, ist als grober Irthum bald beseitigt worden. So gilt als ein allgemeines Grundgesetz in der Biologie der Ausspruch „Gleiches erzeugt nur Gleiches" oder besser „Art erzeugt stets seine Art". Bei allen einzelligen Lebewesen ist erbgleiche Theilung ihres Zellenorganismus die einzige die vorkommt und vorkommen kann. Auf ihr beruht die Constanz

der Art. Wenn es möglich wäre, dass bei irgend einem einzelligen Organismus die Erbmasse (Idioplasma) durch Theilung in zwei ungleiche Componenten zerlegt und auf die Tochterzellen ungleich übertragen werden könnte, dann hätten wir den Fall einer heterogenen Zeugung, den Fall der Entstehung zweier neuer Arten aus einer Art. Wie indessen alle Beobachtungen lehren, werden auch bei den Einzelligen die Arteigenschaften so streng und bis ins Kleinste überliefert, dass einzellige Pilze, Algen, Infusoriën auch noch im millionsten Gliede, ihren weit entfernten Vorfahren genau gleichen. Der Theilungsprocess als solcher erscheint daher auch bei den einzelligen Organismen nie und nirgends als Mittel um neue Arten ins Leben zu rufen."

Les pages qui précèdent montrent que cette conception est inexacte, de sorte que les conséquences étendues, qui en sont déduites pour l'ontogénie, viennent à tomber en même temps.

Jusqu'ici, il n'y a donc aucune raison contraire à l'observation, qui nous empêche d'admettre que l'ontogénie des organismes supérieurs consiste en une série de processus de variation qui se déroulent d'une manière régulière; et que les plantes et les animaux adultes sont composés d'autant de variants cellulaires des cellules embryonnaires, qu'il y existe de tissus différents, formés chacun de cellules identiques.

L'ÉQUATION D'ÉTAT ET LA THÉORIE DU MOUVEMENT CYCLIQUE

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

On sait que pour arriver à l'équation d'état on admet que les molécules sont des systèmes invariables, à travers toutes les températures et toutes les pressions. Dès que les molécules s'associent pour former des systèmes plus complexes, ce qui peut même entrainer une variation du nombre des systèmes d'atomes (molécules), l'équation d'état n'est plus applicable. Il en est d'ailleurs de même dès que les systèmes subissent un changement moins profond; c'est ainsi qu'il suffit que les dimensions moléculaires se modifient avec les circonstances, pour qu'il ne soit plus permis de considérer a et b comme des constantes. Il n'est pas sans intérêt de faire remarquer que j'ai déjà trouvé une valeur de b, croissante avec la température, chez la première substance avec laquelle j'ai mis à l'épreuve mon équation d'état (CO_2 d'après les expériences d'ANDREWS), et c'est uniquement parce que la variation de b avec la température était inconnue que je n'en ai pas tenu compte.

Le fait que pour des corps à molécules complexes les valeurs des chaleurs spécifiques à volume constant ne concordent pas avec celles que l'on trouve pour des corps atomiques, prouve déjà qu'outre le mouvement de translation des molécules, on doit encore admettre un mouvement interne (atomique), et le fait que ce mouvement atomique devient plus intense à mesure que la température s'élève, nous met en droit d'admettre que réellement les molécules sont d'autant plus grandes que la température est plus élevée. L'équation avec les *constantes* a et b s'appliquerait donc uniquement aux corps atomiques, et son application par approximation aux corps à molécules très compliquées n'est per-

mise, que si l'on admet que les forces intérieures, par lesquelles les atomes sont reliés, sont tellement considérables qu'en première approximation on peut négliger la dilatation des molécules. Ainsi donc, de même qu'un liquide, à une température très basse, ne se dilate que fort peu, même sous une grande force intérieure, nous pouvons nous attendre à ce qu'une molécule, que nous pouvons considérer comme un système d'atomes où règne probablement une force intérieure encore beaucoup plus considérable, ne possède qu'une faible dilatabilité.

Que les dimensions moléculaires elles-mêmes doivent être considérées comme dépendantes de p et T, et qu'il doit donc y avoir question d'une équation d'état des molécules elles-mêmes, c'est ce que j'ai déjà suggéré dans une communication faite à la séance de l'Académie d'Amsterdam du 29 octobre 1898, et insérée dans les „Verslagen" p. 162 [1]. Je me suis alors exprimé en ces termes: „L'équation (f) peut être considérée comme contenant les conditions de l'état stationnaire des molécules." Et en suivant la voie que j'y ai indiquée, c.à.d. à l'aide de l'équation du viriel, j'ai déduit depuis une équation d'état pour la molécule. Mais comme diverses questions, qui s'étaient présentées dans le cours de cette déduction, n'avaient pas été tranchées en toute certitude, en particulier la relation qui existe entre la force vive du mouvement atomique et celle du mouvement moléculaire aux diverses températures, et encore jusqu'à quel point cette relation pourrait dépendre de la densité de la matière, ces questions n'ayant trouvé qu'une réponse probable, j'ai cherché d'autres moyens pour voir jusqu'à quel point la formule que je donnerai tantôt peut au moins être considérée comme une approximation. J'y suis arrivé d'abord pas une voie essentiellement thermodynamique, ensuite en appliquant la théorie du mouvement cyclique.

Pour des corps à molécules complexes, l'équation du viriel conduit (voir *loc. cit.*) à l'équation d'état

$$(p+N)(v-b)=\Sigma \frac{1}{3} m V_c^2;$$

de la façon dont elle a été déduite, il n'est pas nécessaire d'attribuer aux molécules une forme sphérique. On reconnaissait toutefois que la valeur de b, étant un multiple du volume des molécules en mouvement, devait être considérée comme variable.

[1]) Cette communication paraîtra prochainement dans ces *Archives*.

De l'équation $p = \frac{RT}{v-b} - N$, on déduit pour la valeur de $\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_T}$, qui peut être déterminée à l'aide de $T\left(\frac{dp}{dt}\right)_v - p$:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_T} = N - T\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_v + \frac{RT^2}{(v-b)^2}\left(\frac{db}{dT}\right)_v.$$

Même en admettant que l'on sache comment N est fonction de v, cette équation n'est pas intégrable aussi longtemps que nous ne savons pas comment b dépend de v. On peut toutefois s'attendre à ce que ε prenne la forme suivante

$$\varepsilon = F(T) + P_v - T\left(\frac{dP_v}{dT}\right)_v + P_b - T\left(\frac{dP_b}{dT}\right)_b.$$

Imaginons en effet une substance à molécules invariables, dont la pression moléculaire ne dépende pas de T; pour cette substance

$$\varepsilon = F(T) + P_v$$

où P_v est une fonction de v, telle que $N = \frac{dP_v}{dv}$

Dans le cas où la pression moléculaire est une fonction de la température, les lois de la thermodynamique nous apprennent qu'il faut encore introduire le terme $- T\left(\frac{dP_v}{dT}\right)_v$, de sorte que

$$\varepsilon = F(T) + P_v - T\left(\frac{dP_v}{dT}\right)_v.$$

Si en outre les molécules ont des dimensions variables, et que les atomes qui s'attirent mutuellement ne restent pas toujours à la même distance les uns des autres, l'énergie totale varie avec celle que les atomes d'un même agrégat moléculaire possèdent les uns par rapport aux autres. Soit P_b une fonction de b et T telle que l'expression $\left(\frac{dP}{db}\right)_T$ soit, comme nous le verrons tantôt, intimement liée aux forces qui maintiennent la molécule; si ces forces elles-mêmes varient avec T il faudra introduire dans la valeur de ε encore deux autres termes, et nous trouverons ainsi la forme donnée plus haut pour cette valeur.

Déduisant de là $\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_T$, nous trouvons :

$$N - T\left(\frac{dN}{dT}\right)_v + \frac{RT^2}{(v-b)^2}\left(\frac{db}{dT}\right)_T = \left(\frac{dP_v}{dv}\right)_T - T\frac{d^2P_v}{dTdv} +$$
$$+ \left(\frac{dP_b}{db_T} - T\frac{d^2P_b}{dTdb}\right)\left(\frac{db}{dv}\right)_T.$$

Comme nous avons choisi la grandeur P_v de telle façon que $N = \left(\frac{dP_v}{dv}\right)_T$, de sorte que $T\left(\frac{dN}{dT}\right) = T\frac{d^2P_v}{dTdv}$, l'équation précédente peut être simplifiée comme suit

$$\frac{RT^2}{(v-b)^2}\left(\frac{db}{dT}\right)_v = \left\{\left(\frac{dP_b}{db}\right)_T - T\frac{d^2P_b}{dTdb}\right\}\left(\frac{db}{dv}\right)_T \quad \ldots\ldots (1)$$

Cette équation donne une relation entre les dérivées partielles de b par rapport à v et T, et nous pouvons y satisfaire en posant

$$b - b_0 = f\left\{\frac{1}{v-b} + \frac{C}{RT}\right\}, \text{ où } C = \left(\frac{dP}{db}\right)_T.$$

De $b - b_0 = f\left\{\frac{1}{v-b} + \frac{C}{RT}\right\}$ nous déduisons :

$$\left(\frac{db}{dT}\right)_v\left\{1 - f'\left[\frac{1}{(v-b)^2} + \frac{\left(\frac{dC}{db}\right)_T}{RT}\right]\right\} = f'\left\{\frac{\left(\frac{dC}{dT}\right)_b}{RT} - \frac{C}{RT^2}\right\}$$

et

$$\left(\frac{db}{dv}\right)_T\left\{1 - f'\left[\frac{1}{(v-b)^2} + \frac{\left(\frac{dC}{db}\right)_T}{RT}\right]\right\} = f'\left\{-\frac{1}{(v-b)^2}\right\}$$

ou bien

$$\left(\frac{db}{dT}\right)_v\frac{1}{(v-b)^2} = \left(\frac{db}{dv}\right)_T\left\{\frac{C}{RT^2} - \frac{\left(\frac{dC}{dT}\right)_b}{RT}\right\}$$

ou encore

$$\frac{RT^2}{(v-b)^2}\left(\frac{db}{dT}\right)_v = \left\{C - T\left(\frac{dC}{dT}\right)_b\right\}\left(\frac{db}{dv}\right)_T.$$

Si maintenant $C = \left(\frac{dP_b}{db}\right)_T$, l'équation (1) est vérifiée.

Une solution possible de l'équation (1) est donc

$$b - b_0 = \frac{\gamma RT}{\frac{RT}{v-b} + C}$$

ou bien

$$b - b_0 = \frac{\gamma RT}{p + N + C} = \frac{\gamma RT}{p + \left(\frac{dP_v}{dv}\right)_T + \left(\frac{dP_b}{db}\right)_T} \quad \ldots\ldots (2)$$

J'étais arrivé à l'équation (2) en partant de l'équation du viriel, et supposant qu'à une température déterminée le rapport entre la force vive du mouvement atomique et celle du mouvement moléculaire fût indépendante du degré de condensation de la matière, et pût être représentée, à toute température, par la constante γ. La quantité b_0 dans l'équation (2) représente la valeur de b pour $T = 0$ ou à une pression infiniment grande, et peut donc être appelée le volume limite de la molécule. Elle doit être intimement liée au volume des atomes qui constituent la molécule.

La façon dont j'étais arrivé à l'équation (2), en partant de l'équation du viriel, ne me paraissait toutefois pas absolument certaine; en particulier la constance de γ me paraissait sujette à caution. Le résultat obtenu par voie thermodynamique montre bien que la forme (2) est probable; elle laisse néanmoins pendante la question de savoir s'il n'y a pas d'autres formes encore qui verifient l'équation différentielle (1) — indépendamment d'ailleurs de cette autre question: la forme choisie pour ε est elle la plus générale.

Ces considérations m'ont engagé à chercher si par hasard la théorie du mouvement cyclique ne permettrait pas de dissiper l'une ou l'autre de ces incertitudes.

Considérons un gaz, à une température déterminée et occupant un volume donné, comme un système animé d'un mouvement cyclique [1]).

Comme premier cas nous supposerons que le gaz soit formé de points

---

[1]) Pour la théorie du mouvement cyclique voir e. a.: H. von Helmholtz, *Kronecker's Journal*, Bd. 97, pp. 111 et 317.— L. Boltzmann, *ibidem*, Bd. 98, p. 68.

matériels — mais toujours, même dans les cas suivants, nous le considérerons comme un gaz statistique, de sorte qu'à chaque moment, et en tout point, toutes les vitesses et toutes les directions soient également bien représentées. La coordonnée lentement variable sera le volume; pour fluction de la coordonnée rapidement variable nous choisissons le nombre de chocs, subis en une seconde, par l'unité de surface, arbitrairement placée d'ailleurs, que nous supposerons imperméable à la matière. Si $\dot{s}$ est ce nombre, nous pourrons poser que la vitesse des points matériels est proportionnelle à $\dot{s}$ et à une dimension linéaire du volume; l'énergie cinétique totale pourra donc être représentée par

$$L = A v^{2/3} \dot{s}^2.$$

Nous arrivons à la même formule, en admettant, avec Clausius, que les particules décrivent des orbites fermées, dont les dimensions linéaires soient proportionnelles à $\sqrt[3]{v}$, et prenant pour fluction de la coordonnée rapidement variable une quantité inversement proportionnelle à la durée d'une vibration. L'idée que $\dot{s}$ représente le nombre des chocs contre une surface déterminée, a beaucoup d'analogie avec la façon dont Maxwell applique le mouvement cyclique à l'étude de deux courants; s représenterait notamment le nombre des particules qui ont frappé — ou si l'on veut ont traversé — la surface à partir d'un certain moment.

Si de la formule donnée pour L on déduit, de la façon connue, la force qui maintient le système stationnaire dans un volume déterminé, on trouve

$$p = \frac{dL}{dv} = \frac{2}{3} A v^{-1/3} \dot{s}^2$$

ou bien

$$pv = \frac{2}{3} L,$$

ce qui est la relation connue, ordinairement mise sous la forme

$$pv = \Sigma \frac{1}{3} m n V^2.$$

Considérons maintenant le cas où les particules sont étendues, et admettons en même temps qu' outre la pression il existe encore des forces

intérieures; dans ce cas les trajectoires semblables sont proportionnelles à $(v-b)^{1/3}$, et l'on doit donc poser

$$L = A\,(v-b)^{2/3}\,\acute{s}^2;$$

on trouve ainsi

$$p + \left(\frac{dP_v}{dv}\right) = \frac{dL}{dv} = \frac{2}{3}\,A\,(v-b)^{-1/3}\,\acute{s}^2$$

ou bien

$$\left\{p + \left(\frac{dP_v}{dv}\right)\right\}(v-b) = \frac{2}{3}\,L.$$

Il est à remarquer que le cas où P_v est également fonction de la température ne peut pas être traité par la théorie du mouvement cyclique, du moins dans l'état actuel de son développement; le résultat serait d'ailleurs le même.

Pour $\frac{dL}{db}$ on trouve $-\left(p + \frac{dP_v}{dv}\right)$, ce qui signifie évidemment que les molécules doivent réagir avec une force précisément égale à celle que le système stationnaire exerce sur elles.

Si nous supposons maintenant que les molécules, à leur tour, sont complexes, la première question qui se présente est celle de savoir si le mouvement des atomes satisfait aux conditions auxquelles un système cyclique doit satisfaire. Figurons nous que chaque atome décrive une trajectoire fermée autour du centre de gravité; le nombre des fois que l'atome passe par un point déterminé de son orbite peut alors être considéré comme la fluction d'une coordonnée cyclique, et la distance de ce point au centre de gravité comme la coordonnée lentement variable. La vitesse pourra alors de nouveau être considérée comme proportionnelle au produit $r\acute{s}$; il reste toutefois à savoir si les forces qui tiennent les atomes ensemble agissent de telle façon, que les trajectoires avec des valeurs différentes de r et $\acute{s}$ puissent être considérées comme semblables. Si les orbites étaient circulaires cette difficulté aurait évidemment disparu; il me semble néanmoins préférable de ne pas présupposer des orbites circulaires, et de considérer plutôt des trajectoires radiales. Dans ces conditions il nous faut, afin de pouvoir appliquer la théorie du mouvement cyclique, admettre que les atomes se meuvent avec une vitesse constante, et que ce n'est qu'après avoir atteint leur amplitude

maxima que leur mouvement se renverse, par suite des chocs avec d'autres systèmes, et sous l'influence de la force qui les oblige à former un système. Nous mesurerons la distance à partir du centre de gravité, et représenterons par r_0 la plus petite valeur que cette distance puisse prendre; la vitesse peut ainsi être posée proportionnelle à $(r - r_0)\,\acute{s}$, où $\acute{s}$ représente p. ex. le nombre de fois par seconde qu'un atome arrive à l'extrémité de sa course. L'énergie cinétique de ce mouvement est $B\,(r - r_0)^2 \acute{s}^2$.

Si la molécule est diatomique, nous pouvons donc écrire

$$L = A\,(v - b)^{2/3}\,\acute{s}^2 + B_1\,(r_1 - r_{01})^2\,\acute{s}_1{}^2 + B_2\,(r_2 - r_{02})^2\,\acute{s}_2{}^2.$$

Tout comme pour une molécule simple nous trouvons

$$\frac{dL}{dv} = p + \frac{dP_v}{dv} = \frac{2}{3}\,A\,(v - b)^{-1/3}\,\acute{s}^2$$

ou bien

$$\left(p + \frac{dP_v}{dv}\right)(v - b) = \frac{2}{3}\,A\,(v - b)^{2/3}\,\acute{s}^2 = \frac{2}{3}\,L_0.$$

Avant de déduire maintenant l'équation de l'état stationnaire de la molécule, nous devons d'abord chercher quelle est, dans ce mode de représentation, la signification de la grandeur b, et quels rapports elle a avec $(r_1 - r_{01})$ et $(r_2 - r_{02})$. Il ne saurait être question de sphéricité de la molécule complexe, même si les atomes étaient rigoureusement sphériques. La molécule aurait plutôt la forme d'un cylindre, dont l'axe coïnciderait avec la direction du mouvement et dont une moitié aurait une section égale à la section moyenne du premier atome, et l'autre moitié une section égale à celle du deuxième atome. La molécule atteint sa plus petite longueur au moment où les atomes se touchent; la distance de leurs centres est alors $r_{01} + r_{02}$; la longueur est la plus grande au moment où les atomes sont forcés de revenir. La molécule aurait ainsi une longueur et un volume variables. Il sera toutefois question d'un volume moyen, et nous pourrons de même choisir pour r et r_0 des moyennes telles que, si S_1 et S_2 sont les sections, nous aurons

$$S_1\,r_{01} + S_2\,r_{02} = b_0$$

et

$$S_1\,r_1 + S_2\,r_2 = b.$$

Déterminons maintenant $\frac{dL}{db}$; si nous représentons encore par $\frac{dP_b}{db}$ la force qui tient ensemble les atomes, nous trouvons

$$\frac{dL}{db} = \frac{dP_b}{db} = -\frac{2}{3} A (v-b)^{-1/3} \dot{s}^2 + 2 B_1 (r_1 - r_{01}) \dot{s}_1^2 \frac{dr_1}{db} + $$
$$+ 2 B_2 (r_2 - r_{02}) \dot{s}_2^2 \frac{dr_2}{db}$$

ou

$$\frac{dP_b}{db} + \left(p + \frac{dP_v}{dv}\right) = 2 \left\{ \frac{L_1}{r_1 - r_{01}} \frac{dr_1}{db} + \frac{L_2}{r_2 - r_{02}} \frac{dr_2}{db} \right\} \ldots \quad (3)$$

Puisque nous donnons le nom de mouvements atomiques à ceux qui n'entrainent pas le centre de gravité, nous aurons les relations suivantes:

$$m_1 r_{01} = m_2 r_{02}$$
$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$
$$m_1 (r_1 - r_{01}) = m_2 (r_2 - r_{02})$$
$$\frac{dr_1}{r_1 - r_{01}} = \frac{dr_2}{r_2 - r_{02}}$$
$$\frac{S_1\, dr_1}{S_1 (r_1 - r_{01})} = \frac{S_2\, dr_2}{S_2 (r_2 - r_{02})} = \frac{S_1\, dr_1 + S_2\, dr_2}{S_1 (r_1 - r_{01}) + S_2 (r_2 - r_{02})} = \frac{db}{b - b_0}.$$

L'équation (3) conduit donc à

$$\left(p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{dP_b}{db}\right)(b - b_0) = 2 (L_1 + L_2) \ldots\ldots\ldots (4)$$

et cette équation prend la forme (2), s'il est permis de remplacer $2 (L_1 + L_2)$ par γRT.

Jusqu'ici nous n'avons pas encore résolu la question que nous nous sommes posée antérieurement. On pouvait toutefois s'attendre à ce que la théorie des mouvements cycliques nous permettrait de la trancher, puisqu'on a constaté que, dans un grand nombre de cas de tels mouvements, la force vive est facteur d'intégrabilité d'une quantité qui, dans ces mouvements, doit être considérée comme chaleur fournie.

Cet apport de chaleur devra servir: 1°. à augmenter la force vive du

mouvement moléculaire, 2°. à effectuer le travail des forces, tant intérieures qu'extérieures; nous pouvons donc poser

$$dQ = dL + \frac{dL}{dv}\,dv + db\left\{\frac{dL}{db} + \frac{dL}{dr_1}\frac{dr_1}{db} + \frac{dL}{dr_2}\frac{dr_2}{db}\right\}$$

ou bien

$$dQ = dL + \frac{2}{3}A\,(v-b)^{-1/3}\,\dot{s}^2\,dv - \frac{2}{3}A\,(v-b)^{-1/3}\,\dot{s}^2\,db +$$
$$+ 2\,B_1\,(r_1-r_{01})\,\dot{s}_1{}^2\,dr_1 + 2\,B_2\,(r_2-r_{02})\,\dot{s}^2\,dr_2.$$

Soit

$$L \;= L_0 + L_1 + L_2$$
$$dL_0 = \frac{2}{3}A\,(v-b)^{-1/3}\,\dot{s}^2\,d\,(v-b) + A\,(v-b)^{2/3}\,d\,\dot{s}^2$$
$$dL_1 = 2\,B_1\,(r_1-r_{01})\,\dot{s}_1{}^2\,dr_1 + B_1\,(r_1-r_{01})^2\,d\dot{s}_1{}^2$$
$$dL_2 = 2\,B_2\,(r_2-r_{02})\,\dot{s}_2{}^2\,dr_2 + B_2\,(r_2-r_{02})^2\,d\dot{s}_2{}^2$$

Nous pouvons maintenant mettre dQ sous la forme

$$dQ = L_0\,d\,log\,[(v-b)^{2/3}L_0] + L_1\,d\,log\,[(r_1-r_{01})^2\,L_1]$$
$$+ L_2\,d\,log\,[(r_2-r_{02})^2\,L_2];$$

et cette forme peut encore être simplifiée si nous tenons compte de ce que $m_1\,(r_1-r_{01}) = m_2\,(r_2-r_{02})$ et $m_1\,L_1 = m_2\,L_2$, et que $\frac{dr_1}{r_1-r_{01}}$ et $\frac{dr_2}{r_2-r_{02}}$ peuvent être remplacés par $\frac{db}{b-b_0}$. Nous obtenons ainsi

$$dQ = L_0\,d\,log\,[(v-b)^{2/3}L_0] + (L_1 + L_2)\,d\,log\,[(b-b_0)^2\,(L_1 + L_2)].$$

Si nous prenons pour L_0 la force vive L_m du mouvement moléculaire, $L_1 + L_2$ est la force vive L_a du mouvement atomique; nous avons donc encore

$$dQ = L_m\,d\,log\,[(v-b)^{2/3}\,L_m] + L_a\,d\,log\,[(b-b_0)^2\,L_a].$$

Puisque la proportionnalité entre L_m et la température absolue est actuellement admise sans conteste, $\frac{dQ}{L_m}$ est une différentielle totale. Or,

$$\frac{dQ}{L_m} = d\,log\,[(v-b)^{2/3} L_m] + \frac{L_a}{L_m}\,d\,log\,[(b-b_0)^2 L_a].$$

A la condition que le second membre de cette équation soit une différentielle exacte il sera donc satisfait si nous posons $\frac{L_a}{L_m} = \text{Cte} = \beta$ [1].

Comme $L_m = \frac{3}{2} RT$, l'entropie devient alors

$$\eta = R \left\{ log(v-b)\,T^{3/2} + log\,(b-b_0)^{3\beta}\,T^{3/2\beta} \right\}.$$

De la relation $\left(\frac{d\eta}{dT}\right)_v = \frac{C_v}{T}$, nous déduisons le calorique spécifique à volume constant

$$C_v = R\,T \left\{ \frac{3}{2}\left(\frac{1+\beta}{T}\right) + \frac{1-\left(\frac{db}{dT}\right)_v}{v-b} + 3\beta\,\frac{\left(\frac{db}{dT}\right)_v}{b-b_0} \right\}$$

de sorte que

$$C_{v=\infty} = \frac{3}{2} R\,(1+\beta) + 3\,\beta R\,\frac{T\left(\frac{db}{dT}\right)_{v=\infty}}{b-b_0}.$$

Il est à remarquer que, pour le mouvement moléculaire

$$\left(p + \frac{dP_v}{dv}\right)(v-b) = \frac{2}{3} L_m$$

tandis que pour le mouvement atomique

$$\left(p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{dP_b}{db}\right)(b-b_0) = 2\,L_a.$$

---

[1]) On rendrait également le second membre différentielle exacte en posant $\frac{La}{Lm} = \phi\,[La\,(b-b_0)^2]$. Mais, pour autant que j'aie pu m'en convaincre, cette hypothèse ne conduit pas à des conséquences admissibles. Néanmoins, aussi longtemps que l'impossibilité de cette hypothèse n'a pas été démontrée, la constance du rapport $\frac{La}{Lm}$, pour toutes les températures et toutes les pressions, n'est pas mise hors de doute.

On voit que dans le mouvement atomique le coefficient de la force vive est trois fois aussi grand que pour le mouvement moléculaire; cela provient de ce que le mouvement moléculaire s'effectue dans toutes les directions, tandis que le mouvement atomique a été supposé ne s'effectuer que dans une seule; dans tous les cas ce mouvement ne présente à un moment donné qu'une seule direction pour les deux atomes. Si nous nous étions figuré des trajectoires atomiques circulaires autour du centre de gravité, nous aurions également trouvé, pour le produit des forces dirigées vers l'intérieur et l'espace compris entre les atomes, la valeur $2\ L_a$.

Il est maintenant tout naturel d'admettre que $L_a = \frac{1}{3}\ L_m$; ce qui revient à rendre égaux, dans les deux cas, les produits de la pression et de l'espace où le mouvement s'effectue. Alors $\gamma = 1$. Nous arrivons d'ailleurs en toute certitude à cette conclusion par le raisonnement suivant.

Imaginons, parmi les particules mobiles dans toutes les directions, un groupe qui de l'une ou l'autre façon soit forcé de se mouvoir dans une seule direction, p. ex. verticale. Enfermons ce groupe dans un cylindre vertical à parois mathématiques. A la pression qui s'exercerait, en sens horizontal, contre les parois verticales, ce groupe ne pourrait opposer aucune resistance — à moins que nous supposions le groupe tellement mince, que le cylindre n'aurait l'épaisseur que d'une seule molécule, en quel cas les pressions horizontales seraient contrebalancées par la résistance de la molécule. Par le mouvement il ne doit donc être opposé de resistance que contre la pression sur les faces supérieure et inférieure, et le produit de la pression et du volume $= 2\ L_a$. Pour rendre cette pression égale à la pression extérieure, exercée par les particules mobiles dans toutes les directions, il suffit de tenir compte de la force vive dans le sens vertical, laquelle est le tiers de la force vive totale.

En posant $L_a = \frac{1}{3}\ L$, nous admettons donc une continuité de la force vive dans le sens vertical, et le principe d'après lequel, à une température donnée, toutes les particules ont la même energie cinétique, est étendu à la composante de l'énergie cinétique dans la direction suivant laquelle le mouvement est possible. Et de même que dans la coexistance de masses liquides et gazeuses, la grande pression intérieure, à

laquelle le liquide est soumis, ne nuit point à l'égalité de force vive, et n'influe que sur le degré de condensation de la matière, de même nous sommes en droit d'admettre que les forces, bien plus grandes encore peut-être, qui relient les atomes, ne nuisent point à l'égalité des composantes de la force vive dans le sens des mouvements possibles, mais déterminent uniquement la distance des atomes. Ce principe ne peut toutefois être appliqué qu'avec circonspection. On pourrait croire à la légère que chacun des deux atomes constituant la molécule a une force vive égale à $\frac{1}{3} L_m$. Cette supposition se reconnaît déjà immédiatement comme fausse puisque les deux atomes n'ont pas la même force vive, leurs forces vives étant liées l'une à l'autre par la relation

$$m_1 L_1 = m_2 L_2\,;$$

le mouvement de l'un des deux atomes est ainsi déterminé par le mouvement de l'autre. Ces deux atomes doivent être considérés comme ne faisant qu'un, de même que nous n'avons pas le droit de considérer séparément les deux moitiés d'une particule.

Si dans $C_{v=\infty} = \frac{3}{2} R(1+\beta) + 3\beta R \frac{T\,db}{(b-b_0)dT}$ nous remplaçons β par sa valeur, nous trouvons

$$C_{v=\infty} = R\left[2 + \frac{T}{b-b_0}\left(\frac{db}{dT}\right)_{v=\infty}\right].$$

Le terme encore inconnu qui doit être ajouté à $2R$ représente l'augmentation d'énergie potentielle des atomes. A dilution infinie l'équation d'équilibre se réduit à

$$\frac{dP_b}{db}(b-b_0) = RT.$$

Par application de la théorie du mouvement cyclique nous excluons encore une fois le cas où P_b est fonction de la température. Par différentiation logarithmique nous trouvons donc

$$\left\{\frac{\frac{d^2P_b}{db^2}}{\frac{dP_b}{db}} + \frac{1}{b-b_0}\right\}\frac{db}{dT} = \frac{1}{T},$$

ou bien

$$\left\{\frac{T\dfrac{d^2P_b}{db^2}}{\dfrac{dP_b}{db}}+\frac{T}{(b-b_0)}\right\}\frac{db}{dT}=1,$$

ou encore

$$\frac{T}{b-b_0}\frac{db}{dT}=1-T\frac{db}{dT}\frac{\dfrac{d^2P_b}{db^2}}{\dfrac{dP_b}{db}}.$$

L'hypothèse suivant laquelle les forces, qui ramènent les atomes vers le centre de gravité, seraient proportionnelles à l'écart de la distance minima, donne que P_b serait du second degré en $(b-b_0)$; $\dfrac{dP_b}{db}$ serait donc du premier degré, de sorte que

$$\frac{T}{b-b_0}\frac{db}{dT}=\frac{1}{2}.$$

Au moyen de cette valeur nous trouvons pour une molécule diatomique

$$C_v = 2\frac{1}{2}R.$$

Et comme on peut poser $R=\dfrac{1{,}975}{m}$ (m étant le poids moléculaire) on aurait $C_v=\dfrac{4{,}94}{m}$

Pour C_p nous trouvons $3\frac{1}{2}$ R, de sorte que

$$\frac{C_p}{C_v}=k=\frac{7}{5}=1{,}4.$$

Pour l'air atmosphérique on trouve ainsi $C_p = 1{,}4.\dfrac{4{,}94}{28{,}8}=0{,}24$. Or Regnault a trouvé 0,2377. Il est toutefois incertain si l'hypothèse $P_b=\alpha\,(b-b_0)^2$ est exacte pour toutes les molécules diatomiques.

Si nous passons à une molécule triatomique, nous devons commencer par nous représenter l'état de mouvement, avant de pouvoir établir

l'équation d'équilibre et calculer l'entropie et la chaleur spécifique. Si l'état de mouvement était tel que l'un des atomes restât au centre de gravité, la molécule pourrait être considérée comme diatomique et l'équation d'équilibre serait encore

$$\left(p+\frac{dP_v}{dv}+\frac{dP_b}{db}\right)(b-b_0)=RT,$$

où la grandeur représentée par b_0 devrait contenir non seulement l'espace occupé par les atomes mobiles, mais encore l'étendue de l'atome immobile.

Si le mouvement des trois atomes par rapport au centre de gravité s'effectue de telle façon, que l'écart de l'un d'entre eux détermine les situations des deux autres, ce qui serait par exemple le cas si les atomes se mouvaient suivant trois droites formant entre elles des angles invariables, en quel cas on pourrait considérer la molécule comme un système vibrant à un seul degré de liberté, dans cette circonstance encore la molécule pourrait être traitée comme diatomique.

Ce n'est que dans le cas où le mouvement relatif de deux des atomes est indépendant du mouvement du troisième par rapport au centre de gravité des deux premiers, que la molécule peut, même à notre point de vue, être nommée triatomique, et que nous trouverons une plus grande chaleur spécifique et une autre équation d'état.

Soit, dans la figure ci-contre, Z le centre de gravité de la molécule, tandis que A, B et C représentent les situations des trois atomes à un moment donné. Si D est le centre de gravité de A et B, les points C, Z et D sont en ligne droite. Posons $DA = r_1$, $DB = r_2$, $CZ = r_3$ et $DZ = r_4$. Nous allons nous figurer le mouvement des atomes de telle façon que A et B se meuvent suivant la droite qui les joint, et que en même temps, mais de façon indépendante, les points C et D se meuvent suivant la droite

CD. La force vive du premier mouvement peut alors être représentée par:

$$B_1 (r_1 - r_{01})^2 \dot{s}_1{}^2 + B_2 (r_2 - r_{02})^2 \dot{s}_2{}^2$$

et celle du deuxième mouvement par

$$C_3 (r_3 - r_{03})^2 \dot{s}_3{}^2 + C_4 (r_4 - r_{04})^2 \dot{s}_4{}^2.$$

La somme de ces quatre quantités, augmentée de $A (c - b) \dot{s}^2$ représente alors la force vive totale.

Nous déduisons de là, pour équation d'équilibre:

$$\frac{dL}{db} + p + \frac{dP_v}{dv} = 2 \left\{ \frac{L_1}{r_1 - r_{01}} \frac{dr_1}{db} + \frac{L_2}{r_2 - r_{02}} \frac{dr_2}{db} + \right.$$
$$\left. + \frac{L_3}{r_3 - r_{03}} \frac{dr_3}{db} + \frac{L_4}{r_4 - r_{04}} \frac{dr_4}{db} \right\}.$$

L'augmentation de volume, provoquée par le premier mouvement, sera donnée par

$$b_1 - b_{01} = S_1 (r_1 - r_{01}) + S_2 (r - r_{02})$$

et celle produite par le second mouvement sera:

$$b_2 - b_{02} = S_3 (r_3 - r_{03}) + S_4 (r_4 - r_{04}).$$

Dans ces expressions, r_1 et r_2 dependent l'un de l'autre de la façon connue, de même que r_3 et r_4; tandis qu'à chaque instant r_1 et r_3 doivent être considérés comme indépendants l'un de l'autre. La somme de $b_1 - b_{01}$ et $b_2 - b_{02}$ est la grandeur que nous pourrons considérer comme augmentation de volume de la molécule; ainsi:

$$b - b_0 = (b_1 - b_{01}) + (b_2 - b_{02}).$$

Vu l'indépendance des deux mouvements atomiques, nous obtenons les deux équations de mouvement:

$$\frac{dL}{db_1} + p + \frac{dP_v}{dv} = \frac{2 (L_1 + L_2)}{b_1 - b_{01}},$$

et

$$\frac{dL}{db_2} + p + \frac{dP_v}{dv} = \frac{2 (L_3 + L_4)}{b_2 - b_{02}};$$

dont l'une se rapporte à la direction AB, l'autre à la direction CD. En d'autres termes la molécule possède deux compressibilités différentes dans deux directions déterminées. Une forme pour l'énergie potentielle, où il ne serait pas tenu compte de cette différence de propriétés, serait donc insuffisante. Dans la déduction thermodynamique de l'équation d'équilibre nous avons donc, en introduisant la grandeur P_l, introduit une simplication illicite, et nous nous mettrions mieux d'accord avec la différence de propriétés dans les deux directions en introduisant deux grandeurs P_{b_1} et P_{b_2}. Nous pouvons alors écrire:

$$\left(p+\frac{dP_v}{dv}+\frac{dP_{b_1}}{db_1}\right)(b_1-b_{01})=2(L_1+L_2)=RT$$

et

$$\left(p+\frac{dP_v}{dv}+\frac{dP_{b_2}}{db_2}\right)(b_2-b_{02})=2(L_3+L_4)=RT$$

Si maintenant nous calculons, de la manière dont nous l'avons fait pour des molécules diatomiques, la valeur de dQ pour des molécules triatomiques, dont les atomes se meuvent conformément à notre hypothèse, nous trouvons:

$$dQ=L_0\,d\,log\,[(v-b)^{2/3}L_0]+(L_1+L_2)\,d\,log\,[(b_1-b_{01})^2(L_1+L_2)]+$$
$$+(L_3+L_4)\,d\,log\,[(b_2-b_{02})^2(L_3+L_4)].$$

Posons de nouveau $\dfrac{L_1+L_2}{L_0}=\dfrac{1}{3}=\dfrac{L_3+L_4}{L_0}$; nous obtenons alors:

$$\eta=R\left\{log\,(v-b)\,T^{3/2}+log\,(b_1-b_{01})\,T^{1/2}+log\,(b_2-b_{02})\,T^{1/2}\right\}$$

d'où nous déduisons la chaleur spécifique pour $v=\infty$:

$$C_v=R\left\{{}^3/_2+{}^1/_2+{}^1/_2+\frac{Td\,(b_1-b_{01})}{(b_1-b_{01})\,dT}+\frac{Td\,(b_2-b_{02})}{(b_2-b_{02})\,dT}\right\}.$$

Si nous donnons à P_{b_1} la forme $\frac{1}{2}\,\alpha_1\,(b_1-b_{01})^2$ et à P_{b_2} la forme $\frac{1}{2}\,\alpha_2\,(b_2-b_{02})^2$, nous déduisons des équations d'equilibre relatives à $v=\infty$, c.à.d. de

$$\alpha_1\,(b_1-b_{01})^2=RT$$

et

$$\alpha_2\,(b_2-b_{02})^2=RT,$$

dans le cas où α_1 et α_2 sont indépendants de la température, $\frac{Td(b_1-b_{01})}{(b_1-b_{01})\,dT} = \frac{Td(b_2-b_{02})}{(b_2-b_{02})\,dT} = \frac{1}{2}$, de sorte que

$$C_v = \frac{7}{2}R \text{ et } C_p = \frac{9}{2}R,$$

et, par conséquent,

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{2}{7} = 1{,}2857.$$

Pour l'anhydride carbonique on a donné pour ce rapport des valeurs variant de 1,274 à 1,322 [1]). Pour N_2O ces valeurs sont comprises entre 1,267 et 1,327; pour SO_2 entre 1,248 et 1,262.

En calculant la chaleur spécifique pour des molécules tant diatomiques que triatomiques, nous avons supposé que P_i fût indépendant de la température, et en admettant que $P_i = \frac{1}{2}\,\varkappa\,(b-b_0)^2$ nous avons trouvé une contribution à C_v du même ordre de grandeur, que s'il y avait chaque fois un degré de liberté de plus que nous n'admettions. Si nous avions admis une variabilité de $\varkappa$ avec la température, nous aurions trouvé une autre valeur pour cette contribution à C_v, que nous pouvons considérer comme une énergie de nature potentielle. En particulier si nous supposons que $\varkappa$ soit proportionnel à la température, cette contribution à C_v s'annule — ce que l'on reconnaît d'ailleurs sans autres calculs, en écrivant l'équation d'équilibre pour $v = \infty$ sous la forme:

$$\varkappa'\,T(b-b_0)^2 = RT.$$

Dans ce cas, pour mettre la valeur calculée de C_v d'accord avec la valeur trouvée antérieurement, il faut attribuer au mouvement atomique un degré de liberté de plus que nous n'avons admis jusqu'à présent. Pour une molécule diatomique il faut donc considérer non seulement un mouvement radial, mais encore un mouvement perpendiculaire au rayon vecteur. Pour les molécules triatomiques nous devons admettre, outre les mouvements que nous supposions déjà, d'autres mouvements encore, comme un mouvement tel que la droite AB quitte le plan de la figure, et que la droite CD tourne dans ce plan.

Dans l'hypothèse que $\varkappa$ soit proportionnel à T, nous trouvons que

---

[1]) Voir O. E. Meijer: *Die kinetische Theorie der Gase*. 1877 p. 91.

l'énergie potentielle de la molécule (c. à. d. l'excès de l'énergie sur la force vive) est toujours nulle, comme il résulte de :

$$\varepsilon = F(T) + P_v - T\left(\frac{dP_v}{dT}\right)v + P_b - T\left(\frac{dP_b}{dT}\right)_b.$$

$T\left(\frac{dP_b}{dT}\right)_b$ est en effet toujours égal à P_b.

Mais le but principal de mes investigations n'était pas le calcul de la chaleur spécifique des molécules complexes. Et quoique je sois d'avis que sa connaissance exacte soit tout à fait nécessaire pour se former une idée de la manière dont les atomes sont groupés dans la molécule et se meuvent les uns par rapport aux autres, et que d'autre part sa valeur puisse servir à déterminer une formule de structure, là où d'autres méthodes font défaut, cependant le nombre des données expérimentales que nous avons à notre disposition est trop restreint, pour qu'il soit possible de mettre à l'épreuve les nombreuses hypothèses qui se présenteraient à ce sujet.

Bien que l'on admette généralement que le rapport $\frac{C_p}{C_v}$ diminue à mesure que le nombre des atomes augmente, il y a néanmoins quelques remarquables exceptions. C'est ainsi que la valeur expérimentale trouvée pour NH_3 ne s'accorde point avec ce que l'on s'attendrait à trouver pour une molécule tétratomique. Elle correspondrait plutôt a une molécule où trois atomes seulement se meuvent par rapport au centre de gravité. On déduirait de là que l'atome N reste au centre de gravité des trois atomes H, et ne participerait donc pas au mouvement atomique.

Mais revenons à ce que je considère comme le point principal dans ces recherches, notamment aux équations d'équilibre

$$\left(p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{dP_{b_1}}{db_1}\right)(b_1 - b_{01}) = RT$$

et

$$\left(p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{dP_{b_2}}{db_2}\right)(b_2 - b_{02}) = RT.$$

Il y a deux cas où ces deux équations d'état pourraient être remplacées par une seule:

1°. lorsque $\frac{dP_{b_1}}{db_1}$ peut être considéré comme très grand par rapport à $\frac{dP_{b_2}}{db_2}$, ou plutôt si posant $P_{b_1} = \frac{1}{2}\alpha_1 (b_1 - b_{01})^2$ et $P_{b_2} = \frac{1}{2}\alpha_2 (b_2 - b_{02})^2$, nous pouvons admettre que α_1 est très grand par rapport à α_2. Alors $b_1 - b_{01}$ est très petit par rapport à $b_2 - b_{02}$ et l'on peut remplacer $b_2 - b_{02}$ par $b - b_0$. On obtient alors l'équation d'état

$$\left\{p + \frac{dP_v}{dv} + \alpha_2 (b - b_0)\right\}(b - b_0) = RT$$

tout comme pour une molécule diatomique.

2°. si $\alpha_1 = \alpha_2$. Alors $b_1 - b_{01} = b_2 - b_{02} = \frac{1}{2}(b - b_0)$, de sorte que

$$\left\{p + \frac{dP_v}{dv} + \frac{\alpha_2}{2}(b - b_0)\right\}(b - b_0) = 2\,RT.$$

Pour toutes les hypothèses relatives aux valeurs de α_1 et α_2, comprises entre ces deux cas limites, les deux équations distinctes subsistent, mais comme approximation nous pourrons poser dans tous les cas:

$$\left\{p + \frac{dP_v}{dv} + \alpha (b - b_0)\right\}(b - b_0) = fRT$$

où la valeur de f est comprise entre 1 et 2.

Pour l'anhydride carbonique je m'attendais à une valeur de f peu différente de 2, et au moyen de cette valeur de f j'ai mis à l'épreuve l'équation d'état de b, en me servant de la série des valeurs trouvées pour cette grandeur dans le chapitre „Expériences d'Andrews" dans la première partie de la „Continuité etc.", afin de voir si la variabilité de b pourrait être expliquée de cette façon. Cette série de valeurs de b avait été obtenue en admettant que $\frac{dP_v}{dv} = \frac{a}{v^2}$, et pour a j'avais admis la valeur 0,00874. Plus tard il s'est élevé des doutes au sujet de l'exactitude de cette simple expression pour la pression moléculaire. Mais il m'a toujours semblé que cette forme fût la seule rationnelle, et l'exactitude avec laquelle elle permet de calculer le coefficient de compressibilité, ainsi que je l'ai fait voir dans le livre jubilaire de M. LORENTZ

(Tome V de ces Archives, p. 407) [1]), n'a fait que consolider cette opinion.

Il est fort probable que je n'aie pas convenablement choisi la valeur de a; il y a même lieu d'admettre qu'elle devrait être plus faible de 3 % environ, comme je le ferai voir tantôt. La série des valeurs de b n'est donc pas non plus exacte.

Toutefois, comme $\Delta b = \frac{\Delta a}{RT}\frac{(v-b)^2}{v^2}$, l'erreur commise sur b, égale à $\frac{\Delta a}{RT}$ pour $v = \infty$, devient de plus en plus petite à mesure que le volume diminue, et s'annule au volume limite; de sorte que la valeur de b qui, comme on le verra tantôt, diminue également jusqu'à zéro à partir d'une valeur limite pour $v = \infty$, aura sensiblement diminué dans la même proportion. Pour la mise à l'épreuve de l'équation donnée la série de valeurs en question est donc bien appropriée. Seules les constantes qui entrent dans l'équation auront des valeurs tant soit peu différentes de celles qui seraient déduites d'une série plus exacte de valeurs de b.

Il est évident que, quelle que soit la forme que l'on admette pour la pression moléculaire, on doit trouver une allure particulière dans les valeurs de b, telle que si inversement on admet ces valeurs de b on retrouve l'allure de l'isotherme avec toutes ses particularités. Il reste toutefois à savoir si l'allure ainsi trouvée pour les valeurs de b est conforme à celle qu'on était en droit d'attendre à priori. Or, la série de valeurs que j'ai trouvée pour b répond à la condition de paraître invariable dans les grands volumes. Ce n'est que dans les volumes de l'ordre de grandeur de b (autrefois je croyais depuis des volumes voisins de $2b$), que ces valeurs diminuent sensiblement. Et que cette condition est remplie dans la série trouvée me semblait alors une preuve de l'exactitude de la valeur attribuée à la pression moléculaire. Cette preuve deviendrait plus frappante encore s'il était possible de faire voir que les valeurs de b sont conformes à une formule établie d'emblée. Les tentatives faites jusqu'ici par MM. Boltzmann, Jäger, van Laar, par moi-même et d'autres physiciens encore pour arriver à une telle formule, partaient

[1]) M. G. Bakker m'a communiqué qu'il a exécuté un tel calcul du coefficient de compressibilité il y a 14 ans déjà. Dans un manuscript qu'il m'a envoyé je vois que pour l'éther à 25° il a calculé $\beta = 0{,}000179$. Je reconnais volontiers ici sa priorité dans ce calcul de β.

de l'hypothèse que les molécules sont des solides invariables de forme sphérique. Ces tentatives n'ont pas abouti. Non seulement elles exigent des calculs désespérément longs, mais j'ai du reconnaître que les coefficients d'une équation ainsi calculée ne peuvent s'accorder avec les expériences. Maintenant que j'ai trouvé que pour des molécules complexes, quelle que soit leur forme, on obtient la même forme pour l'équation d'état de la matière que pour une substance formée de molécules simples, j'ai osé abandonner la forme sphérique et la dureté des molécules, et j'ai voulu essayer si la compressibilité des molécules serait à même de donner une explication de la diminution de b avec le volume. Dans les pages suivantes je communiquerai le résultat de mes investigations à ce sujet. Je ne saurais dire positivement s'il reste quelque chose d'exact dans les considérations qui ont servi de point de depart aux tentatives précédentes de calcul de la variabilité de b. Je me suis borné à examiner si l'équation

$$\left\{p + \frac{a}{v^2} + \alpha(b - b_0)\right\}(b - b_0) = fRT$$

rend bien les valeurs de b relatives aux différentes valeurs de v.

Cette formule donne pour b des valeurs peu différentes pour des volumes considérables tandis que pour les petits volumes b diminue rapidement.

Commençons par transformer quelque peu l'équation. Introduisons à cet effet la valeur limite b_l que prend b pour $v = \infty$. Cette valeur limite est déterminée par

$$\alpha(b_l - b_0)^2 = fRT.$$

Remplaçant $p + \frac{a}{v^2}$ par sa valeur $\frac{RT}{v-b}$ il vient

$$\frac{b - b_0}{v - b} = f\left\{1 - \left(\frac{b - b_0}{b_l - b_0}\right)^2\right\}.$$

Nous prendrons les séries de valeurs de v et b relatives aux températures 35°,5 et 32°,5; ces températures sont suffisamment rapprochées pour que nous puissions leur attribuer les mêmes constantes. Nous poserons $b_l = 0,0026$; il reste alors dans l'équation encore 2 constantes à déterminer: f et b_0, et de toutes deux nous connaissons à peu près la valeur. A f nous pourrions attribuer la valeur 2; quant à b_0,

la plus petite valeur que b puisse prendre, dans des considérations antérieures relativement à la cause de la variabilité de b, j'ai cru pouvoir conclure à la valeur $\frac{1}{4}\,b_l$.

Comme la valeur de f est beaucoup plus facile à calculer que celle de b_0, cette dernière étant donnée par une équation du troisième degré, j'ai admis pour b_0 la valeur 0,00065; on trouve alors pour f, en commençant par le plus petit volume:

$$f = 2{,}114, \quad f = 2{,}08 \quad f = 2{,}175, \quad f = 2{,}14 \text{ etc.}$$

Là-dessus j'ai donné à b_0 une valeur tant soit peu plus grande, notamment $0{,}0007 = \frac{1}{3{,}7}\,b_l$, et l'on trouve alors, à l'aide de $f = 2$.

	calculé	trouvé
$b = 0{,}001798$	$v = 0{,}002622$	0,002629
$b = 0{,}00184$	$v = 0{,}002731$	0,00275
$b = 0{,}00195$	$v = 0{,}003050$	0,003026
$b = 0{,}0020$	$v = 0{,}003213$	0,00321

A mesure que v augmente davantage, b se rapproche tellement de sa valeur limite que, dans ces conditions, la série des valeurs de b, oscillant irrégulièrement, n'a plus aucune signification.

Seule la valeur de v qui correspond à $b = 0{,}00234$ dans la série, ne s'accorde pas bien, mais le ferait parfaitement si nous pouvions poser $b = 0{,}002295$.

Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer tantôt, si l'allure de b est exactement rendue par l'équation, réciproquement l'isotherme théorique où l'on fait entrer cette valeur de b rendra toutes les particularités de l'isotherme expérimental. C'est ainsi que la valeur de v pour laquelle $\frac{dp}{dv} = 0$ et $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$ devra coïncider avec le volume critique, et l'expression $\frac{p_c v_c}{RT_c}$, relative à ce volume, devra avoir également la valeur donnée par l'expérience. L'équation d'état, avec b constant, a donné par v_c et $\frac{p_c v_c}{RT_c}$ des écarts tellement considérables entre le calcul et l'expérience, qu'il est à conseiller d'examiner si ces divergences ont disparu par suite de la variabilité de b ainsi admise.

Les éléments du point critique sont donnés par les équations suivantes:

$$p+\frac{a}{v^2}=\frac{RT}{v-b}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(5)$$

$$\frac{2a}{v^3}=\frac{RT}{(v-b)^2}\left(1-\frac{db}{dv}\right)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(6)$$

$$\frac{3}{v}=\frac{2\left(1-\frac{db}{dv}\right)}{v-b}+\frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1-\frac{db}{dv}}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(7)$$

La dernière de ces trois équations ne contient ni p ni v et pourra donc servir à la détermination de v_c, en rapport avec,

$$\frac{b-b_0}{v-b}=2\left\{1-\left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)^2\right\}\ldots\ldots\ldots\ldots(8)$$

A cet effet nous mettrons (7) sous la forme

$$\frac{3(v-b)}{2v}=1-\frac{db}{dv}+\frac{v-b}{2}\frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1-\frac{db}{dv}}\ldots\ldots\ldots\ldots(9)$$

Le volume critique sera donc donné par la valeur de v telle, que les valeurs correspondantes de b, $\frac{db}{dv}$ et $\frac{d^2b}{dv^2}$, déduites de (8), satisfassent à (9).

Or (8) donne

$$\frac{db}{dv}=\frac{1}{1+2\left\{\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2+\left(\frac{v-b}{b_l-b_0}\right)^2\right\}}\ldots\ldots\ldots\ldots(10)$$

et

$$\frac{v-b}{2}\frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1-\frac{db}{dv}}=-\frac{db}{dv}\frac{2\left\{\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2+\left(\frac{v-b}{b_l-b_0}\right)^2-\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^3\frac{\frac{db}{dv}}{1-\frac{db}{dv}}\right\}}{1+2\left\{\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2+\left(\frac{v-b}{b_l-b_0}\right)^2\right\}}.(11)$$

Une valeur de v, qui satisfasse à l'équation (9), ne peut être déterminée que par approximations successives. Dans ce but il est utile de connaître l'allure des fonctions b, $\frac{db}{dv}$, et $\frac{v-b}{2} \frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1-\frac{db}{dv}}$.

Pour ce qui regarde b, nous ferons remarquer que sa valeur se rapproche asymptotiquement de b_l, à mesure que v tend vers l'infini; que b et v diminuent simultanément et que v et b prennent en même temps la valeur b_0.

Si donc nous prenons deux axes, un axe des v et un axe des b, et que nous représentons le point P_0 pour lequel $v = b_0$ et $b = b_0$, la ligne b s'élèvera à partir de ce point P_0. La direction initiale en P_0 est déterminée par $\frac{db}{dv} = \frac{f}{1+f}$, ce qui dans notre cas devient $\frac{2}{3}$. Pour $v = \infty$ la valeur de $\frac{db}{dv}$ est égale à 0; mais pour de petites valeurs de v elle peut être considérable et atteindre $\frac{2}{3}$. La valeur de $\frac{d^2b}{dv^2}$ est toujours négative; toutefois, dans l'équation (9) cette expression n'est jamais isolée, mais entre toujours dans la combinaison $\frac{v-b}{2} \frac{\frac{db^2}{dv^2}}{1-\frac{db}{dv}}$. Or, il résulte de (11) que cette expression est négative aussi, et de l'ordre de grandeur de $\frac{db}{dv}$. La facteur par lequel il faudrait multiplier $\frac{db}{dv}$ pour obtenir cette combinaison est égal à 1 pour $v = \infty$, et diminue jusqu'à 0 si le volume diminue jusqu'à b_0.

Il était à prévoir que $\frac{db}{dv}$ ne deviendrait jamais supérieur à 1. Car, si cela était, $\frac{dp}{dv}$ serait nécessairement négatif, c'est-à-dire que nous trouverions des phases labiles pour de très petits volumes, ce qui serait en désaccord avec l'expérience. Dans mes tentatives antérieures pour expliquer la variabilité de b, en déterminant les coefficients je tombais constamment dans des phases labiles.

On reconnaît qu'il est possible de trouver une valeur de v qui satis-

fasse à (9), et que probablement on n'en pourra trouver qu'une seule, si l'on remarque que le premier membre diminue régulièrement depuis $\frac{3}{2}$ jusqu'à 0, tandis que le second membre passe régulièrement de 1 à $^1/_3$.

Toutefois, dans la détermination de la valeur de v qui satisfait à (9), on rencontre cette difficulté que non seulement b, mais encore $\frac{db}{dv}$ et $\frac{d^2b}{dv^2}$ doivent être exactement déduits des équations correspondantes, alors qu'un faible changement introduit dans les valeurs de f et b_0 peut influer considérablement sur les valeurs de ces dérivées. Aussi si l'on prend v égal au volume critique, ne satisfait-on pas exactement à l'équation (9). A l'aide de $b = 0{,}002167$ on obtient $v = 0{,}004082$ et l'on trouve pour $\frac{db}{dv}$ une valeur comprise entre 0,16 et 0,17, et pour le rapport de l'expression $-\frac{v-b}{2}\frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1-\frac{db}{dv}}$ à $\frac{db}{dv}$ la valeur 0,71. Si l'on met maintenant (9) sous la forme

$$v = \frac{3b}{1+2\left\{\frac{db}{dv}-\frac{v-b}{2}\frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1-\frac{db}{dv}}\right\}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (12)$$

et qu'à l'aide de cette formule on calcule v, on ne retrouve pas $v = 0{,}004082$ mais $v = 0{,}00411$. A l'aide de $b = 0{,}00223$ on trouve $v = 0{,}004406$, c.à.d. le volume critique adopté; alors $\frac{db}{dv} = 0{,}132$ et $-\frac{v-b}{2}\frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1-\frac{db}{dv}}$ prend une valeur peu différente de l'unité. L'équation (12) donne alors $v = 0{,}00457$, accusant ainsi une différence plus grande encore que pour la valeur précédente de b. La raison en est probablement que l'équation qui sert à déterminer b a été formée de manière à s'accorder avec la série de valeurs, calculée antérieurement avec une valeur de a qui n'était pas tout à fait exacte. D'ailleurs

la déduction de la formule pour b montre suffisamment que cette formule ne peut être considérée que comme une approximation.

Nous représenterons dorénavant par α la valeur que prend $\frac{db}{dv}$ au point critique, et par β l'expression $-\frac{v-b}{2}\frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1-\frac{db}{dv}}$; alors

$$v_c = \frac{3\,b_c}{1+2\,(\alpha+\beta)}$$

$$RT_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b_c}\frac{(1-\alpha-\beta)^2\,[1+2\,(\alpha+\beta)]}{1-\alpha}$$

$$p_c = \frac{1}{27}\frac{a}{b_c^2}[1+2\,(\alpha+\beta)]^2\left[4\frac{1-\alpha-\beta}{1-\alpha}-3\right]$$

Si α et β sont nuls, on retrouve les valeurs connues, calculées dans l'hypothèse d'une valeur constante de b.

Si l'on prend $\alpha = 0{,}138$ et $\beta = 0{,}1$, valeurs qui, pour l'acide carbonique au voisinage du point critique, ne sont guère exagérées [1]), on trouve une grande différence dans la grandeur du volume critique, et le facteur de b_c s'abaisse jusqu'à 2,03; d'ailleurs b_c est plus petit que b_l et environ égal à 0,86 b_l.

Quant à RT_c et p_c, ils ne sont pas considérablement influencés par ces nouvelles valeurs de α et β. C'est ainsi que le facteur par lequel il faut multiplier $\frac{8}{27}\frac{a}{b_c}$, primitivement égal à 1, ne s'abaisse que jusqu'à $1-\frac{1}{170}$; et le facteur par lequel il fallait multiplier $\frac{1}{27}\frac{a}{b_c^2}$ pour trouver p_c, d'abord égal à 1, s'élève maintenant à $\frac{7}{6}$. La valeur de $\frac{p_c\,v_c}{RT_c}$ sera donc approximativement diminuée dans le même rapport que v_c, en plein accord avec l'expérience.

---

[1]) De la série des valeurs de b on déduit même, entre $v = 0{,}00496$ et $v = 0{,}00321$ la valeur $\frac{db}{dv} = \frac{1}{5}$.

Pour trouver la valeur de $\left(\frac{pv}{RT}\right)_c$ nous avons l'expression

$$\left(\frac{pv}{RT}\right)_c = \frac{3}{2}\,\frac{1}{1-\alpha-\beta} - \frac{9}{8}\,\frac{1-\alpha}{(1-\alpha-\beta)^2},$$

dont la valeur, $\frac{3}{8}$ pour α et β égaux à 0, s'abaisse jusqu'à $\frac{1}{3{,}4}$ pour les valeurs données de α et β. M. VERSCHAFFELT [1]) a donné pour ce rapport la valeur expérimentale $\frac{1}{3{,}56}$.

Il y a encore une grandeur, relative au point critique, pour laquelle on trouve une valeur beaucoup trop grande, quand on la déduit de l'équation

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

où b est supposé constant. C'est la grandeur $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)$, calculée pour la tension de la vapeur saturée; au point critique elle coïncide avec $\left(\frac{T}{p}\,\frac{dp}{dT}\right)_v$. L'expérience a appris que pour un grand nombre de substances sa valeur ne diffère pas considérablement de 7, alors que l'équation d'état, avec b constant, ne lui assigne que la valeur 4.

Comme nous pouvons écrire:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c = \frac{T}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \left\{1+\frac{1}{p}\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_T\right\}_c$$

nous voyons que cette valeur est toute déterminée par les propriétés critiques de la matière; elle n'est toutefois pas déterminée uniquement par la forme de l'isotherme critique. Une équation qui reproduit exactement l'allure de cette isotherme, ne donnera donc pas nécessairement à cette expression sa valeur exacte. C'est là une différence avec l'expression $\left(\frac{pv}{RT}\right)_c$ qui est entièrement déterminée par la seule isotherme critique, et dont la valeur doit donc être exactement rendue par toute

---

[1]) *Livre jubilaire de M.* LORENTZ (Tome V de ces *Archives*), p. 649, 1900.

équation qui rend bien l'isotherme. Ainsi donc une équation qui ne représentera pas seulement bien l'isotherme, mais donnera aussi pour ε et $\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_T$ leur juste valeur, donnera seule pour $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c$ la valeur précise.

On sait que, si dans l'équation (5) on donne à b une valeur constante et pour a une fonction de la température, pour élever la valeur de $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c$ de 4 jusqu'à 7, il suffit d'admettre une variabilité de a telle que

$$-\frac{T}{a}\frac{da}{dT}=+1$$

pour $T=T_c$. Nous allons faire voir que, sans prendre pour a une fonction de la température, on arrive encore au voisinage de 7 par la seule compressibilité de la molécule, ou, pour nous exprimer avec plus de prudence, par la seule variabilité de b.

Reprenons l'équation:

$$\varepsilon=f(T)+P_v-T\left(\frac{dP_v}{dT}\right)_v+P_b-T\left(\frac{dP_b}{dT}\right)_b$$

qui donne

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c=1+\frac{1}{p_c}\left\{\frac{dPv}{dv_T}-T\frac{d^2P_v}{dv\,dT}+\frac{db}{dv_T}\left[\frac{dP_b}{db_T}-T\frac{d^2P_b}{dbdT}\right]\right\}_c.$$

Si nous nous bornons à considérer le terme $\frac{dP_v}{dv_T}$, c.à.d. que nous supposons que a soit indépendant de la température, il vient:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c=1+\left(\frac{a}{pv^2}\right)_c.$$

Dans l'hypothèse que b soit constant, p_c a la valeur $\frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$, $v_c=3\,b$ et $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c=1+3=4$. Mais si b est variable et a l'allure que nous avons discutée précédemment, on a $p_c=\frac{7}{6}\cdot\frac{1}{27}\frac{a}{b_c^2}$, $v_c=2{,}03\,b_c$, et nous trouvons

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c=1+5{,}7=6{,}7,$$

en parfait accord avec la valeur $\frac{2,9}{0,4343}$ que j'ai calculée autrefois (Continuité I, p. 159). On voit ainsi que, à cette grandeur encore, s'applique la remarque, faite à propos de $\left(\frac{pv}{RT}\right)_c$: que si l'on trouve moyen de réduire à 2 environ le facteur 3 du volume critique, les valeurs des autres grandeurs caractéristiques du point critique, qui différaient beaucoup des valeurs expérimentales, sont en même temps rectifiées.

Il résulte toutefois de là que l'expression

$$\left\{\frac{1}{p_c}\frac{db}{dv_T}\left[\frac{dP_b}{db_T} - T\frac{d^2 P_b}{db\, dT}\right]\right\}_c$$

doit être nulle, ou du moins doit avoir une valeur négligeable. Or $\frac{dP_b}{db}$ est donné par

$$\left(\frac{dP_b}{db}\right)_T = \frac{fRT}{b-b_0} - \left(p + \frac{a}{v^2}\right)$$

ou bien

$$\left(\frac{dP_b}{db}\right)_T = \left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left\{f\frac{v-b}{b-b_0} - 1\right\}.$$

Posons donc

$$\varepsilon = f(T) - \frac{a}{v} + P_b$$

alors

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c = \left(1 + \frac{a}{pv^2}\right)_c \left\{1 + \frac{db}{dv_T}\left(f\frac{v-b}{b-b_0} - 1\right)\right\}_c.$$

D'après les valeurs critiques de $\frac{db}{dv_T}$ et $\frac{v-b}{b-b_0}$, on aurait

$$\frac{db}{dv_T}\left(f\frac{v-b}{b-b_0} - 1\right) = 0,138\left(2.\frac{21}{15} - 1\right)$$

soit environ 0,248.

Il suit de là que pour rendre nulle la valeur de $T\frac{d^2P_b}{db\, dT}$, la valeur de $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c$ devrait être augmentée d'environ $\frac{1}{4}$ de sa valeur 6,7 et ne

serait donc plus trop petite mais beaucoup trop grande. Cette inexactitude disparaît toutefois si nous posons

$$T\frac{d^2P_b}{db\,dT}=\frac{dP_b}{db},$$

ce qui serait le cas pour des forces atomiques proportionnelles à la température, ainsi que nous l'avons vu à propos du calcul du calorique spécifique.

Les conséquences d'une telle supposition sont néanmoins assez étranges. Dans ces conditions $b_l - b_0$ aurait la même valeur à toute température, et b serait indépendant de la température. Alors les molécules seraient bien compressibles, mais elles ne seraient plus dilatables, contrairement à ce que je m'attendais à trouver quand j'entreprenais cette étude. Aussi dois-je reconnaître que, malgré les nombreux et remarquables résultats auxquels nous sommes arrivés, et qui sont très acceptables, j'ai commencé à douter de l'exactitude de la voie suivie, et je me suis demandé si la formule trouvée pour b, bien que rendant assez exactement l'allure de cette grandeur, a réellement la signification théorique que nous lui reconnaissons quand nous nous en servons pour expliquer les grandes variations de b accusées par l'équation d'état. Nous avons d'ailleurs rencontré la même difficulté dans la détermination des chaleurs spécifiques, car les rotations que nous devons admettre pour les molécules sans énergie potentielle sont très probables. Le raisonnement suivant semble prouver que le résultat est très près de la réalité. A très grand volume un gaz suit la loi de MARIOTTE lorsque

$$\frac{a}{RT}-(b_l)_T=0.$$

Introduisons la température critique, qui, d'après ce qui précède, est donnée, à fort peu près, par

$$RT_c=\frac{8}{27}\frac{a}{b_c};$$

nous trouvons alors

$$\frac{T}{T_c}=\frac{27}{8}\frac{b_c}{(b_l)_T}.$$

Si nous admettons maintenant que b soit constant dans l'équation

d'état, ce résultat voudrait dire, qu'à l'état de dilution infinie un gaz suivrait la loi de MARIOTTE à une température absolue égale à $\frac{27}{8}$ de la température critique. Si par contre nous supposons une augmentation de b avec la densité, telle que b_c soit environ 0,86 du b_l à la température critique, l'équation précédente devient $\frac{T}{T_c} = 2{,}9 \frac{(b_l)_{Tc}}{(b_l)_T}$.

D'après une remarque de M. DANIEL BERTHELOT [1]) l'expérience à donné pour le rapport de ces deux températures une valeur comprise entre 2,93 et 2,98. Il semble donc bien permis de conclure de là que la valeur de b_l est la même pour ces deux températures pourtant si différentes. Si donc je continue à parler dans la suite de compressibilité des molécules, ce sera avec réserve, mais avec la conviction que des calculs ultérieurs des coefficients de l'équation, basés sur des séries de valeurs de b plus nombreuses et plus exactes et relatives à des températures très différentes, élucideront la question.

Admettons donc comme résultat que la température n'a aucune influence sur la valeur de b, l'expression $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c$ peut alors être mise sous la forme:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c = \frac{1}{1 - \frac{3}{4}\frac{1-\alpha}{1-\alpha-\beta}}.$$

Entre $\left(\frac{pv}{RT}\right)_c$ et $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c$ nous trouvons la relation:

$$\left(\frac{pv}{RT}\right)_c \times \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c = \frac{\frac{3}{2}}{1-\alpha-\beta}$$

Si b restait constant, nous aurions $\left(\frac{pv}{RT}\right)_c = \frac{3}{8}$ et $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c = 4$, et ce produit serait égal à $\frac{3}{2}$, α et β étant alors nuls tous deux. Mais, ainsi que nous l'avons trouvé pour CO_2, $\left(\frac{pv}{RT}\right)_c = \frac{1}{3{,}4}$ et $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c = 6.7$,

[1]) Ces *Archives*, T. V (Livre jubilaire de M. LORENTZ) p. 439

de sorte que $1-\alpha-\beta = 0{,}762$, en accord parfait avec les valeurs de α et β précédemment admises.

L'équation d'état contient donc encore deux paramètres a et b. De a nous avons admis qu'il soit constant, mais b dépend de trois constantes b_l, b_0 et f.

A l'aide de la relation donnée précédemment entre b et les trois constantes dont il dépend, on peut déterminer les grandeurs b_c, α et β (nous reviendrons tantôt sur cette détermination). L'expérience fournit 4 données, d'où nous pourrions inversement déduire les quatre inconnues a, b_c, α et β. Les quatre données expérimentales sont v_c, p_c, RT_c et $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c$, pour lesquelles nous pouvons d'ailleurs substituer p_c, RT_c, $\left(\frac{pv}{RT}\right)_c$ et $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c$.

Les deux dernières données sont purement numériques et sont donc indépendantes de a et b_c. Posant $\left(\frac{pv}{RT}\right)_c = X$ et $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c = Y$, les constantes α et β seront données par les équations:

$$Y = \frac{1}{1-\frac{3}{4}\frac{1-\alpha}{1-\alpha-\beta}}$$

et

$$X = \frac{3}{2}\frac{1}{1-\alpha-\beta} - \frac{9}{8}\frac{1-\alpha}{(1-\alpha-\beta)^2}.$$

On en tire:

$$\alpha = 1 - \frac{2\left(1-\frac{1}{Y}\right)}{XY}$$

$$\beta = \frac{\frac{1}{2}-\frac{2}{Y}}{XY}.$$

Si les considérations développées dans ce qui précède sont exactes, β doit être du même ordre de grandeur que α mais plus petit.

Pour calculer b_c on peut se servir de l'équation

$$b_c = \frac{RT_c}{8p_c} \frac{1+2(\alpha+\beta)}{(1-\alpha-\beta)^2}(1-\alpha-4\beta).$$

Posant $\alpha = \beta = 0$ on retrouve l'équation connue

$$b_c = \frac{RT_c}{8p_c};$$

mais à l'aide des valeurs de α et β précédemment trouvées pour CO_2, il vient

$$b_c = \frac{RT_c}{6{,}807p_c};$$

d'où nous déduisons $b_c = 0{,}00225$, et $b_l = 0{,}002615$.

Introduisant les grandeurs X et Y, nous pourrions d'ailleurs calculer b_c au moyen de

$$b_c = \frac{RT_c}{p_c}\left(X - \frac{1}{Y}\right).$$

Or $X = \frac{1}{3{,}4}$ et $Y = 6{,}7$ donnent

$$b_c = \frac{RT_c}{p_c} \cdot \frac{1}{6{,}9},$$

d'où $b_c = 0{,}00222$ et $b_l = 0{,}00258$.

La constante a peut être calculée au moyen de l'équation:

$$\frac{(RT_c)^2}{p_c} = \frac{64}{27}a\frac{(1-\alpha-\beta)^4}{(1-\alpha)(1-\alpha-4\beta)}$$

d'où nous déduisons pour a la valeur $0{,}00855$. Si au contraire on part des grandeurs X et Y, on trouve:

$$a = \frac{(RT_c)^2}{p_c}X^2(Y-1),$$

ce qui, à l'aide de $X = \frac{1}{3{,}4}$ et $Y = 6{,}7$, donne $a = 0{,}008484$, soit une valeur inférieure de 3 % à celle qui a servi de base au calcul des valeurs de b.

En déterminant le volume critique de l'anhydride carbonique, nous avons fait remarquer (p. 256) qu'il n'était pas possible de satisfaire à la fois aux équations (9) et (8) de la page 254, en prenant pour f la valeur 2 et pour b_0 la valeur 0,0007.

Cela pourrait tenir en premier lieu à ce que l'équation (8) n'est qu'approchée. Mais même dans ces conditions il est bon de chercher jusqu'à quel point une telle équation peut faire accorder le calcul avec l'expérience. J'ai donc cherché quelles sont les valeurs de f et b_0 qu'il faudrait introduire dans l'équation (4) pour rendre cet accord parfait.

Ce travail exige de longs calculs. C'est pourquoi j'ai mis l'équation (9) de la page 254 sous une autre forme. Si l'on représente par x la grandeur $\left(\frac{b-b_0}{b_l-b_0}\right)^2$, on déduit de (8)

$$\frac{v-b}{b_l-b_0}=\frac{\sqrt{x}}{f(1-x)}$$

et

$$\frac{v}{b_l-b_0}=\sqrt{x}\left\{1+\frac{1}{f(1-x)}\right\}+\frac{b_0}{b_l-b_0}.$$

Introduisons maintenant pour $\frac{b_0}{b_l-b_0}$ le symbole μ

$$\frac{v-b}{v}=\frac{1}{1+f(1-x)\left(1+\frac{\mu}{\sqrt{x}}\right)}.$$

La valeur de $\frac{db}{dv}$, pour laquelle nous avons trouvé:

$$\frac{db}{dv}=\frac{1}{1+f\left[\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2+\left(\frac{v-b}{b_l-b_0}\right)^2\right]},$$

peut encore se mettre sous la forme suivante:

$$\frac{db}{dv}=\frac{1}{1+\frac{1}{f}\frac{1+x}{(1-x)^2}}$$

de sorte que:

$$1-\frac{db}{dv}=\frac{\frac{1}{f}\frac{1+x}{(1-x)^2}}{1+\frac{1}{f}\frac{1+x}{(1-x)^2}}.$$

Pour

$$-\frac{v-b}{2}\frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1-\frac{db}{dv}}=\frac{db}{dv}\frac{f\left[\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2+\left(\frac{v-b}{b_l-b_0}\right)^2\right]-f\left(\frac{v-b}{v-b_0}\right)^3 f\frac{(1-x)^2}{1+x}}{1+f\left[\left(\frac{v-b}{b-b_0}\right)^2+\left(\frac{v-b}{b_l-b_0}\right)^2\right]}$$

on trouve

$$-\frac{v-b}{2}\frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1-\frac{db}{dv}}=\frac{\frac{1}{f}\frac{1+x}{(1-x)^2}-\frac{1}{f}\frac{1}{(1-x)(1+x)}}{\left\{1+\frac{1}{f}\frac{1+x}{(1-x)^2}\right\}^2}.$$

Substituant cette valeur dans (9), on obtient l'équation suivante :

$$\frac{\frac{3}{2}}{1+f(1-x)\left(1+\frac{\varkappa}{1-x}\right)}=\frac{\frac{1}{f^2}\frac{(1+x)^2}{(1-x)^4}+\frac{1}{f}\frac{1}{(1+x)(1-x)}}{\left\{1+\frac{1}{f}\frac{1+x}{(1-x)^2}\right\}^2}$$

ou bien

$$\frac{\frac{3}{2}}{1+f(1-x)\left(1+\frac{\varkappa}{1-x}\right)}=\frac{1+f\left(\frac{1-x}{1+x}\right)^3}{\left\{1+f\frac{(1-x)^2}{1+x}\right\}^2}$$

Nous avons ainsi une relation entre les trois grandeurs f, x et $\varkappa$. Faisant usage de la valeur que $\varkappa=\frac{db}{dv}$ doit prendre pour conduire à des valeurs convenables pour les constantes critiques, nous obtenons une relation entre f et x. Soit

$$\frac{1}{1+\frac{1}{f}\frac{1+x}{(1-x)^2}} = 0{,}132\,,$$

alors $f\dfrac{(1-x)^2}{1+x} = 0{,}152$ et $\left\{1+f\dfrac{(1-x)^2}{1+x}\right\}^2 = 1{,}327.$

Nous écrirons donc

$$\frac{1{,}9905}{1+f\left(\frac{1-x}{1+x}\right)^3} = 1+f(1-x)\left(1+\frac{\mu}{\sqrt{x}}\right)$$

Avec $f=2$ nous trouvons $1-x = 0{,}358$ et nous calculons pour μ la valeur 0,284, tandis que l'équation donnée pour b contient une valeur de $\mu = \frac{7}{19} = 0{,}368$. Au moyen de cette dernière valeur de μ nous aurions pu calculer f, et nous aurions trouvé 1,8 environ à la place de 2.

L'accord n'est donc pas absolu. Cela tient-il à ce que l'équation de b n'est qu'approchée, ou à ce que les observations ne sont certainement pas *absolument* exactes? Je ne saurais le dire pour le moment.

Le résultat suivant, obtenu dans la série des valeurs de b, relatives à 13°,1, reste également inexpliqué. La série s'accorde bien avec la forme donnée à la formule, ainsi qu'on le reconnaît au tableau suivant. Posant encore une fois $f=2$, mais $b_0 = 0{,}0008$ et prenant $b_l - b_0$ pour inconnue, on trouve, à commencer par les plus petits volumes

liquide	$v = 0{,}0020527$	$b_l - b_0 = 0{,}00165$
	20937	164
	21822	1635
	22234	161
	22647	1622
gaz	12933	1654
	13036	160
	13764	168

Quoique ce tableau prouve, de façon convaincante, que les branches liquide et gazeuse de l'isotherme satisfont à une même équation, il reste

inexpliqué pourquoi le b_0 doit être pris ici un peu plus grand qu'à une température plus élevée. Dans cette série la valeur de b_l est bien 0,00165 + 0,0008 = 0,00245, mais encore cette différence avec la valeur 0,0026, trouvée vers 30°, ne peut être rendue compréhensible.

Pour finir j'attirerai l'attention sur une conséquence de l'équation trouvée pour b. Si l'on écrit

$$p+\frac{a}{v^2}=\frac{RT}{v-b_0-\dfrac{fRT}{p+\dfrac{a}{v^2}+\alpha(b-b_0)}}$$

ou bien

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b_0)+fRT\frac{\alpha(b-b_0)}{p+\dfrac{a}{v^2}+\alpha(b-b_0)}=(1+f)RT,$$

on reconnaît que, à des degrés de condensation très élevés, où $\alpha(b-b_0)$ n'est plus qu'une petite fraction de $p+\frac{a}{v^2}$, l'équation d'état se rapproche de

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b_0)=(1+f)RT.$$

L'état de la matière se rapproche donc de plus en plus de celui où toutes les molécules seraient résolues en atomes. Il est clair d'ailleurs, qu'à mesure que les forces atomiques disparaissent, l'état de mouvement doit de plus en plus prendre le caractère d'un mouvement libre des atomes dans toutes les directions, et la chaleur spécifique doit alors prendre une valeur relative à un nombre de molécules égal à celui des atomes primitifs. Les expériences sur l'état liquide n'ont rien appris de tel, mais la loi de Dulong et Petit, pour l'état solide, semble confirmer cette manière de voir. Pour l'état solide il nous faut en outre admettre, ainsi que l'a montré M. Boltzmann, que la chaleur spécifique observé est deux fois trop grand, en vertu de cette propriété que, dans un corps solide, tout point matériel est invariablement lié à une position fixe. Dans l'état liquide on ne trouvera pas le double de la valeur réelle.

La valeur de l'expression $\frac{\alpha(b-b_0)}{p+\frac{a}{v^2}}$ s'obtient au moyen de l'équation:

$$\frac{b-b_0}{v-b}=\frac{f\frac{RT}{v-b}}{p+\frac{a}{v^2}+\alpha(b-b_0)}=\frac{f}{1+\alpha\frac{(b-b_0)}{p+\frac{a}{v^2}}}$$

ou bien

$$\frac{\alpha(b-b_0)}{p+\frac{a}{v^2}}=f\frac{v-b}{b-b_0}-1.$$

Pour $v = 0{,}0020527$, $b_0 = 0{,}0008$ et $f = 2$, cette expression prend la valeur 0,275 environ.

DE L'EQUILIBRE DANS LES SYSTÈMES DE TROIS CONSTITUANTS, AVEC DEUX ET TROIS PHASES LIQUIDES POSSIBLES.

VI. NOUVEAUX EXEMPLES EXPÉRIMENTAUX

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

A. Eau, phénol et acide tartrique droit ou acide vinique.

I. INTRODUCTION.

Dans un travail précédent [1]) j'ai parlé de l'influence de divers corps sur la formation de couches liquides dans le système binaire: eau-phénol. L'expérience avait appris que des corps comme $NaCl$ et $C_6H_5 . NH_2$ élèvent la température critique du mélange, tandis que l'alcool éthylique l'abaisse.

Dans ce qui va suivre je vais traiter de l'influence des acides tartrique droit et vinique sur la température critique du mélange eau-phénol; et déjà dès maintenant je dirai que, comme on s'y attendra, l'influence de ces deux substances est la même.

II. ÉTATS D'ÉQUILIBRE DE DEUX COUCHES LIQUIDES.

Dans la fig. 1 la courbe 1 représente les états d'équilibre du système binaire eau-phénol [2]). Nous n'avons dessiné que la courbe donnant les

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 29, 577, 1899; *Arch. Néerl.*, (2), 3, p. 276, 1900.

[2]) V. ROTHMUND, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 26, 433, 1898.

états d'équilibre des deux couches liquides. Comme je n'ai pas étudié l'influence des acides tartrique droit et vinique sur les états d'équilibre où entre du phénol à l'état de phase solide, je n'ai pas dessiné, dans le système binaire, les courbes qui se rapportent à ce cas.

On connaît la théorie de l'influence d'un troisième corps sur la température de transformation d'un système formé d'une phase solide et de deux phases liquides. Si l'on considère p. ex. l'équilibre entre le phénol solide et deux couches liquides du système binaire: eau-phénol, et que l'on y ajoute une troisième substance dont y_2 et y_1 soient les concentrations dans les deux couches, nous avons fait voir antérieurement [1]), que

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{T^2 RK}{Q}\left(1 - \frac{y_2}{y_1}\right)$$

où R est la constante des gaz et K le poids moléculaire de la substance ajoutée.

Les courbes suivantes 2, 3, 4 et 5 de la fig. 1 représentent les états d'équilibre dans les systèmes ternaires: eau-phénol et l'un des acides tartrique droit ou vinique. La température a été portée en abscisses et la teneur en phénol de la solution ternaire en ordonnées. La courbe 2 se rapporte à des solutions à 5,093 % d'acide tartrique droit, où il n'est pas tenu compte de la teneur en phénol. Si une telle solution contient en tout 10 % de phénol, elle contient en tout $\frac{90}{100} \times 5{,}093$ % d'acide, et $\frac{90}{100} \times 94{,}907$ % d'eau. Dans toutes les solutions relatives à la courbe 2, le rapport des quantités d'eau et d'acide tartrique droit est donc constamment égal à 94,907: 5,093. Cette courbe donne les différentes solutions que peuvent être en équilibre, à diverses températures, avec d'autres solutions. On l'a obtenue, de même que les autres, en introduisant dans un même tube des quantités pesées d'avance des trois substances; ensuite le tube a été scellé, et l'on a déterminé la température à laquelle les deux couches disparaissent pour ne plus former qu'une seule solution homogène.

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 25, 331, 1898; *Arch. Néerl.*, (2), 2, p. 173, 1899. — Voir aussi H. A. LORENTZ, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 25, 332, 1898; *Arch. Néerl.*, (2), 2, p. 174, 1899.

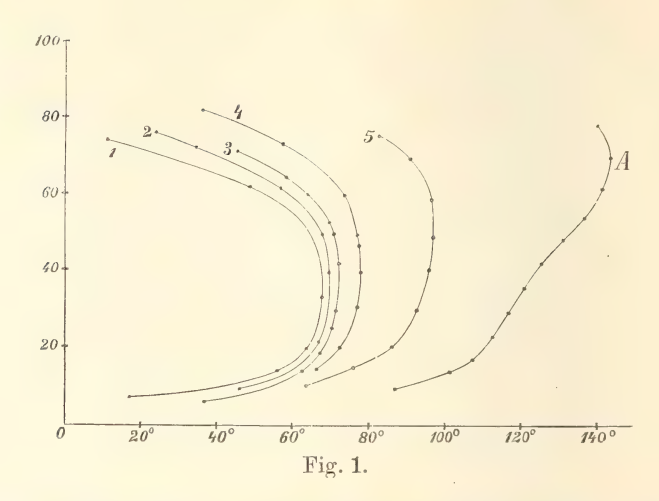


Fig. 1.

La courbe 2 a été construite à l'aide des déterminations suivantes.

Compositions des solutions en équilibre avec une autre couche.
5,093 % d'acide tartrique droit (sur eau + acide)

% de phénol	10,0	16,0	22,0	29,1	39,7	50,1	61,3	71,2
Temp.	45	61,5	66,5	68,4	68,8	67,1	57,2	34°.

Si l'on compare la courbe 2 avec la courbe 1, se rapportant aux états d'équilibre où n'entre pas encore d'acide, on remarque que les deux courbes sont fort peu différentes. On remarque bien que par l'addition d'acide tartrique tous les points de la courbe 1 sont déplacés vers des températures plus élevées, mais ce déplacement est très faible.

La courbe 3 donne les solutions qui peuvent être en équilibre avec une autre phase liquide, et contiennent 10,117 % d'acide tartrique droit (sur eau + acide). Elle est construite au moyen des observations:

% de phénol	25,9	39,3	50,4	52,6	64,4
Temp.	69,7	71,0	70,0	69,1	58,4.

La courbe 3 n'a pas seulement été construite pour l'acide tartrique droit mais aussi pour l'acide vinique, notamment 10,119 % d'acide vinique sur eau et acide. Il est admissible en effet que les acides tartriques droit et gauche aient la même influence sur la température de transformation; si maintenant toutes les molécules d'acide vinique ou presque toutes se décomposent en molécules d'acide tartrique droit et

gauche il faut que l'acide ait sur la température de mélange homogène des deux couches la même influence que l'acide tartrique droit.

L'expérience me prouva, en effet, que la courbe relative à l'acide vinique s'applique sur celle de l'acide tartrique droit, ainsi que le prouve d'ailleurs le tableau suivant.

Compositions des solutions en équilibre avec une autre couche.

10,119 % d'acide (sur eau + acide)

% de phénol	8,05	15,2	19,6	30,8	41,2	50,2	60,6	70,4
Temp.	35	62	66,9	70,7	71,2	76,3	63,5	47°.

La courbe 4 donne les solutions qui peuvent être en équilibre avec une autre, et contiennent, ou bien 19,33 % d'acide tartrique droit, ou bien 19,36 % d'acide vinique. La situation de la courbe est donnée par les observations suivantes:

19,33 % d'acide tartrique droit (sur eau + acide)

% de phénol	10,0	15,8	20,1	31,4	40,1
Temp.	49	66	71,5	75,8	76,7
% de phénol	47,7	50,7	60,5	72,4	81,0
Temp.	76,9	76,7	73,5	57,8	37,5°.

19,36 % d'acide vinique (sur eau + acide)

% de phénol	11,1	15,3	20,0	30,0	40,1	49,6	61,3	70,8
Temp.	55	65,5	71,2	75,3	76,7	76,8	72,9	62°.

On voit que, dans les limites d'erreurs possibles, ces deux courbes n'en forment qu'une seule; il résulte de là qu'ici encore les deux acides exercent la même influence sur la formation des couches liquides.

La courbe 5 représente les états d'équilibre en présence de 40,9 % d'acide tartrique droit (sur eau + acide). Elle est construite au moyen des données suivantes:

% de phénol	10,8	15,4	21,0	30,2	40,7
Temp.	63,5	76,8	86,2	91,8	95,0
% de phénol	50,1	59,2	70,3	75,7	
Temp.	96,8	96,6	90,4	82,2°.	

Les déterminations précédentes prouvent donc que les deux acides

tartrique droit et vinique exercent la même influence sur la formation des couches liquides dans le système eau-phénol. Cette influence est toutefois très faible, même pour les solutions très concentrées d'acide tartrique, telle que la solution à 40,9 % d'acide tartrique (sur eau + acide) représentée par la courbe 5. Si l'on prend, par contre, des solutions qui ne contiennent que 6,47 % de $NaCl$ (sur eau + sel), on obtient la courbe A [1]). L'influence de $NaCl$ sur la formation des couches liquides de phénol et d'eau est, comme on voit, beaucoup plus grande que celle des acides tartrique droit et vinique. Il suit encore de là que l'élévation de la température de formation des couches n'est pas seulement une fonction du poids moléculaire de la troisième substance; elle dépend au contraire d'autres facteurs encore, ainsi que je le prouverai prochainement en me basant sur les principes de la thermodynamique.

III. Courbe maximale.

Si sur les courbes 1, 2, 3, 4 et 5 de la fig. 1 on prend les points où la tangente est verticale, on obtient les solutions appartenant à la courbe des températures maxima [2]). Ces solutions sont:

% d'acide	0	5,093	10,117	19,33	40,9
Temp. max.	68	69	71,5	77	97°.

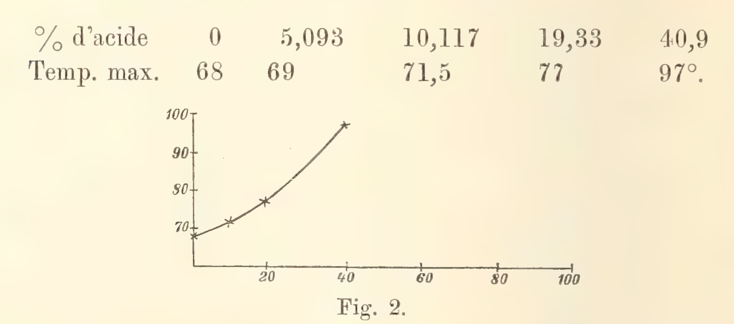


Fig. 2.

La fig. 2 représente cette courbe; la teneur en acide du mélange binaire d'eau et d'acide tartrique droit est portée en abscisses et les températures sont portées en ordonnées.

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 29, 597, 1899; *Arch. Néerl.*, (2), 3, p. 297, 1900.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 29, 592, 1899; *Arch. Néerl.*, (2), 3, p. 292, 1900.

B. Eau, phénol et acétone.

I. Introduction.

Dans le système binaire eau-phénol nous avons constaté la possibilité de coexistence de deux couches liquides, entre la température de transformation ± 1,5° et la température critique du mélange ± 68°. Dans les deux autres systèmes binaires, eau-acétone et phénol-acétone, l'existence de deux couches liquides n'a pas été observée jusqu'ici. Au-dessus de la température critique: 68° des mélanges eau-phénol, l'existence de deux couches liquides est donc impossible dans les trois systèmes binaires formés par les trois substances eau (E), phénol (Ph) et acétone (A). Dans le système ternaire toutefois on observe encore les deux couches liquides; nous avons donc ici un premier exemple d'une courbe binodale entièrement fermée, à deux points de plissement.

II. États d'équilibre entre deux couches liquides dans le système ternaire.

Pour obtenir des états d'équilibre dans le système ternaire nous avons procédé de la manière suivante. Dans divers tubes nous avons introduit des quantités variables d'eau et d'acétone en une même proportion déterminée: dans une des séries d'expériences p. ex. 4,24 parties d'acétone et 95,76 parties d'eau sur 100 p. du mélange. Dans ces divers tubes nous avons introduit ensuite des quantités variables, mais encore exactement pesées, de phénol, après quoi ils furent scellés. On connaissait ainsi pour chaque tube combien il contenait d'eau, d'acétone et de phénol.

A la température ordinaire on voyait dans les tubes deux couches liquides; par élévation de température on déterminait le point où le mélange devenait homogène, et par refroidissement celui où le trouble réaparaissait. Dans le premier des tableaux suivants nous avons menti-

onné encore une fois le système binaire eau-phénol [1]); les onze autres tableaux sont des séries d'expériences relatives au système ternaire.

Tableau 1.

0 % d'acétone

% de phénol	T
9,20	32,90°
10,43	43,75
13,93	55,40
18,76	62,00
33,95	68,67
35,52	68,95
46,79	65,50
55,11	61,35
62,96	49,90
68,91	32,70

Tableau 2.

1,83 % d'acétone

% de phénol	T
5,6	26,5°
10,0	62,0
13,9	71,8
21,6	75,9
30,7	74,3
40,4	71,5
49,9	68,0
61,3	54,7
70,2	28,5

Tableau 3.

4,24 % d'acétone

% de phénol	T
4,0	11,0°
7,3	61,5
12,1	78,5
19,1	83,7
25,3	83,3
30,6	81,6
40,9	77,0
50,6	70,3
62,1	66,3
74,7	8,0

Tableau 4.

7,94 % d'acétone

% de phénol	T
3,6	18 °
5,4	52
10,4	80,0
15,1	87,0
20,3	89,1
30,1	87,0
40,3	83,1
49,5	77,4
59,9	63,5
70,6	30

Tableau 5.

12,2 % d'acétone

% de phénol	T
3,5	17 °
6,0	57
9,7	76,9
15,5	87,8
20,4	90,0
24,7	90,3
30,5	90,0
40,5	86,1
50,3	79,5
60,9	63,2
72,2	22,3

Tableau 6.

15,6 % d'acétone

% de phénol	T
4,5	37,5°
6,5	58,0
10,0	76,0
17,1	88,1
25,1	91,2
30,1	91,2
40,2	89,0
49,9	82,0
60,2	66,6
74,8	10

---

[1]) V. ROTHMUND. *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 26, 433 (1898).

Tableau 7.

24,6 % d'acétone

% de phénol	T
5,3	25,2°
10,8	62,2
20,2	82,8
30,2	89,3
40,1	89,5
49,9	83,3
62,9	58,6
71,0	26,0

Tableau 8.

31,8 % d'acétone

% de phénol	T
5,8	4,5°
11,8	50,3
20,5	75,5
24,9	82,1
30,8	86,4
39,7	86,5
47,4	84,0
54,9	74,0
59,2	65,5
74,9	0,5

Tableau 9.

40,3 % d'acétone

% de phénol	T
12,2	19,9°
20,5	59,5
25,7	72,5
30,6	78,5
35,2	81,4
40,1	82,5
45,2	80,3
52,4	72,9
58,3	61,0
71,1	11,5

Tableau 10.

50,2 % d'acétone

% de phénol	T
20,3	30,2°
25,4	54,6
29,6	65,7
34,6	69,2
40,6	71,2
45,3	69,5
50,0	64,8
59,9	45,5
67,4	15,5

Tableau 11.

59,9 % d'acétone

% de phénol	T
25,2	16,0°
30,0	35,5
35,2	46,3
40,8	49,5
45,7	48,6
50,0	44,1
54,9	35,0
61,9	15,5

Tableau 12.

64,9 % d'acétone

% de phénol	T
28,4	6,0°
34,3	24,0
36,4	28,4
40,2	31,6
46,4	30,4
50,5	26,5
55,1	17,5

Le tableau 1 donne les états d'équilibre entre l'eau et le phénol en l'absence d'acétone. Les tableaux 2 à 12 se rapportent à des solutions aqueuses d'acétone; le tableau 2 p. ex. est relatif à une solution contenant 1,83 % d'acétone et 98,17 % d'eau. Dans les observations du tableau 3, il y avait 4,24 % d'acétone et 95,76 % d'eau, etc. La teneur en phénol se rapporte toujours à 100 p. du mélange final. C'est ainsi que dans le tableau 2, 5,6 % de phénol signifient que sur 100 parties du mélange il y en a 5,6 de phénol et 94,4 de la solution aqueuse d'acétone à 1,83 %. Cette solution contient donc en tout 5,6 % de phénol, $\frac{94,4}{100} \times 1,83$ % d'acétone et $\frac{94,4}{100} \times 98,17$ % d'eau. Les nombres

donnés sont donc suffisants pour déterminer complètement la composition de chaque mélange.

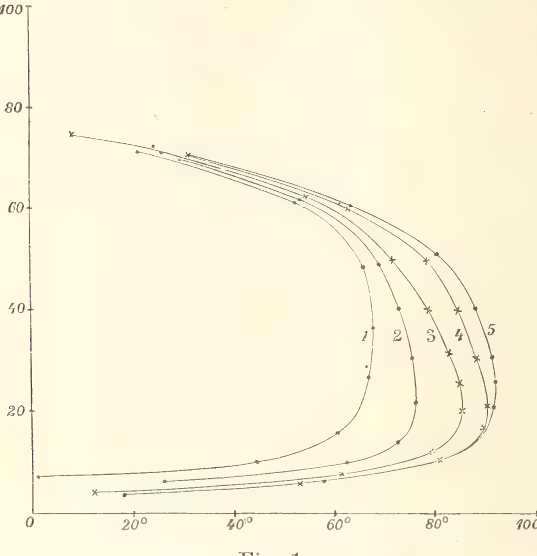


Fig. 1.

Les tableaux précédents ont servi à construire les courbes 1—12 des figg. 1 et 2. La courbe 1 représente les états d'équilibre du tableau 1. Les températures ont été portées en abscisses, les teneurs en phénol de chaque solution en ordonnées.

La courbe 2 représente les états d'équilibre du tableau 2, se rapporte donc à la solution aqueuse d'acétone à 1,83 %. Ici encore les ordonnées donnent la teneur en phénol. Les autres courbes ont été construites de la même façon. Le point de la courbe 1 où la tangente est verticale est le point critique; en ce point les deux solutions en équilibre sont identiques, et la température correspondante est la température critique. Tel n'est pas le cas, ainsi que je l'ai fait remarquer antérieurement [1]), pour les autres courbes; là le point

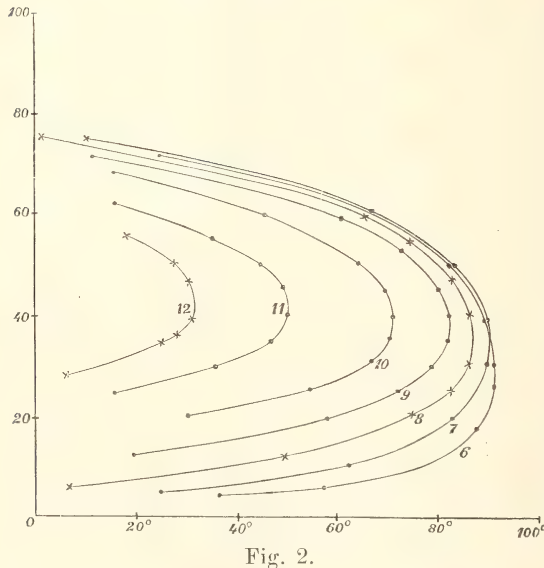


Fig. 2.

[1]) Voir *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 27, 121, 1898; *Arch. Néerl.*, (2), 3, 52, 1900.

où la tangente est verticale ne donne que la plus haute température à laquelle il existe encore deux couches liquides en équilibre; c'est ce que j'ai appelé la température maximale. En ce point les deux couches liquides ne sont pas identiques; la température correspondante n'est donc pas la température critique, mais cette dernière est toujours plus basse.

Considérons maintenant les courbes des figg. 1 et 2 d'un peu plus près. On voit que la courbe 2 enveloppe complètement la courbe 1, du moins dans les limites de l'expérimentation. Si donc on remplace l'eau pure par une solution aqueuse d'acétone à 1,83 %, l'espace où l'on observe la séparation des couches se trouve élargi. La plus haute température où l'on observe encore deux couches liquides dans le système eau-phénol est la température critique ± 68°; mais si l'on prend au lieu d'eau pure une solution aqueuse d'acétone à 1,83 %, on atteint une température maximale de 76°; on constate donc une élévation de 8°. Si au lieu d'une solution à 1,83 %, on en prend une à 4,24 % d'acétone, on obtient la courbe 3, et la température maximale s'élève jusqu'à 84°. Pour la courbe 4, donnant les états d'équilibre avec une solution aqueuse à 7,94 % d'acétone, la température maximale s'élève encore, notamment jusqu'à 89,5°; l'élévation devient plus faible. La courbe 5 se rapporte à 12,2 % d'acétone; la température maximale s'élève encore, mais très peu; elle n'atteint que 90,5°.

Si l'on augmente encore la proportion d'acétone, et qu'on la porte à 15,6 % p. ex., on obtient la courbe 6 (fig. 2), et la température maximale n'a presque pas changé: elle est devenu 91,5°. Pour des solutions plus concentrées encore, la température maximale commence à s'abaisser, d'abord faiblement, puis plus rapidement. Pour une solution aqueuse à 24,6 % d'acétone elle s'est déjà abaissée, quoique bien peu puisque elle est encore de 90°. Mais à mesure que la proportion d'acétone augmente, l'espace où les deux couches peuvent coexister se rétrécit de plus en plus, ainsi que l'accuse dans la fig. 2 la position des courbes successives 7, 8, 9, 10, 11 et 12. La dernière se rapporte à une solution à 64,9 % d'acétone; sa température maximale n'est déjà plus que de 32°. Dans cette dernière solution l'addition de phénol n'entraine donc plus de séparation en deux couches qu'au-dessous de 32°. Au-dessus de cette température toutes les solutions sont homogènes.

On peut bien mieux se rendre compte de ces phénomènes en repré-

sentant les états d'équilibre dans un triangle équilatéral. Aux sommets nous plaçons les trois composantes eau (E), acétone (A) et phénol ($Ph.$)

Pour déduire les courbes binodales aux différentes températures nous nous servirons des deux figg. 1 et 2. Considérons p. ex. la courbe binodale à 30°. Pour l'obtenir nous traçons dans les deux figures l'ordonnée correspondant à 30° et nous déterminons les points d'intersection de cette ligne avec les diverses courbes. Dans la courbe 8 p. ex. un des points d'intersection correspond à 9 % de phénol. Cela revient à dire qu'à 30° une solution qui contient 9 % de phénol et 91 % d'une solution aqueuse d'acétone à 31,8 %, peut être en équilibre avec une autre solution, dont toutefois la composition est encore inconnue. Cette solution à 9 % de phénol contient donc $\frac{91 \times 31{,}8}{100}$ %, soit 28,9 %, d'acétone et $\frac{91 \times 68{,}2}{100}$ % = 62,1 % d'eau pure.

Si l'on applique les mêmes calculs aux autres points d'intersection, on obtient les compositions des solutions de la ligne binodale, c.à.d. des solutions qui, à la température considérée, peuvent être en équilibre avec d'autres.

De cette façon nous avons obtenu les tableaux suivants.

Tableau 13.

Compositions des solutions de la courbe binodale à 30°.

% $E.$	92	92,3	91	88,4	84,7	81	70,9	62,1
„ $Ac.$	0	1,7	4	7,6	11,5	15	23,1	28,9
„ $Ph.$	8	6,0	5	4,0	3,8	4	6,0	9,0
% $E.$	51,6	39,8	28,9	21,8	18,4	17,2	17,9	19,1
„ $Ac.$	34,9	40,2	43,1	40,2	34,1	25,8	18,1	12,9
„ $Ph.$	13,5	20,0	28,0	38,0	47,5	57,0	64,0	68,0
% $E.$	21,1	22,6	25,2	26,0	27,1	28,7	30,0	31
„ $Ac.$	9,9	7,4	4,6	3.5	2,3	1,3	0,5	0
„ $Ph.$	69,0	70,0	70,2	70,5	70,6	70,0	69,5	69

Tableau 14.

Compositions des solutions de la courbe binodale à 50°.

% *E.*	89	90,3	90	87,5	83,6	79,8	69,4	60
„ *Ac.*	0	1,7	4	7,5	11,4	14,7	22,6	28
„ *Ph.*	11	8,0	6	5,0	5,0	5,5	8,0	12
% *E.*	49,3	37,8	23,3	20,9	22,7	24,6	26,4	29,1
„ *Ac.*	33,2	38,2	34,7	21,1	15,3	11,4	8,6	5,4
„ *Ph.*	17,5	24,0	42,0	58,0	62,0	64,0	65,0	65,5
% *E.*	30,4	32,2	34,4	36,3	38			
„ *Ac.*	4,1	2,8	1,6	0,7	0			
„ *Ph.*	65,5	65,0	64,0	63,0	62			

Tableau 15.

Compositions des solutions de la courbe binodale à 68°.

% *E.*	66	50,1	45	39,6	36,5	34,6	31	28,6
„ *Ac.*	0	0,9	2	3,4	5,0	6,4	10	13,4
„ *Ph.*	34	49,0	53	57,0	58,5	59,0	59	58,0
% *F.*	26,9	26,4	33,9	46	56,6	66,5	77,6	81
„ *Ac.*	18,1	26,6	34,1	31	26,4	21,5	14,4	11
„ *Ph.*	55,0	47,0	32,0	23	17,0	12,0	8,0	8
% *E.*	84,7	87,6	86,4	66				
„ *Ac.*	7,3	3,9	1,6	0				
„ *Ph.*	8,0	8,5	12,0	34				

Tableau 16.

Compositions des solutions de la courbe binodale à 80°.

% *E.*	83,3	82,9	79,2	74,7	61,8	52,5	40,6	32,2
„ *Ac.*	3,7	7,1	10,8	13,8	20,2	24,5	27,4	21,8
„ *Ph.*	13,0	10,0	10,0	11,5	18,0	23,0	32,0	46,0
% *E.*	33,4	35,4	40,5	44	49,7	62,7		
„ *Ac.*	15,6	11,6	7,5	6	4,3	2,8		
„ *Ph.*	51,0	53,0	52,0	50	46,0	34,5		

Tableau 17.

Compositions des solutions de la courbe binodale à 85°.

% *E.*	80,1	77,0	71,7	58,4	49,1	37,2	39,2	44,3
„ *Ac.*	6,9	10,5	13,3	19,1	22,9	17,3	12,8	8,2
„ *Ph.*	13,0	12,5	15,0	22,5	28,0	45,5	48,0	47,5

% *F.*	50,6	58,9
„ *Ac.*	6,9	5,1
„ *Ph.*	42,5	36,0

Tableau 18.

Compositions des solutions de la courbe binodale à 87°.

% *E.*	78,3	75,7	70,1	56,5	44,3	41,5	46,4	53,7	64,5
„ *Ac.*	6,7	10,3	12,9	18,5	20,7	13,2	8,6	7,3	5,5
„ *Ph.*	15,0	14,0	17,0	25,0	35,0	45,0	45,0	39,0	30,0

A l'aide des tableaux précédents nous avons dessiné la fig. 3, avec les courbes binodales de 30, 50, 68, 80, 85 et 87°. On voit que les courbes qui correspondent aux basses températures enveloppent celles des températures plus élevées. Puisque à l'extérieur des courbes binodales les solutions restent homogènes (si du moins on ne tient pas compte de l'existence possible de phases solides), tandis qu'à l'intérieur de ces courbes il y a deux couches liquides en présence, on peut dire que par élévation de température l'espace des solutions homogènes s'étend et celui où il y a coexistence de deux phases liquides se rétrécit.

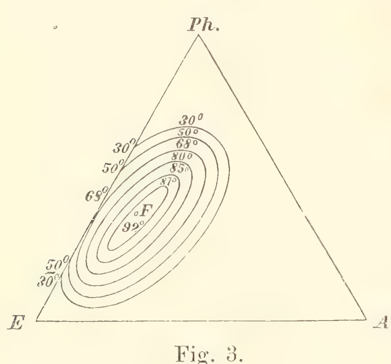


Fig. 3.

A des températures inférieures à 68°, température critique du système binaire eau-phénol, les courbes binodales se terminent en deux points du côté *E*—*Ph* du triangle. A 68° la courbe binodale est tangente à ce côté, en un point représentant la solution critique du système binaire eau-phénol.

Au-dessus de cette température critique les courbes binodales sont tout entières comprises à l'intérieur du triangle. Nous sommes donc ici en présence de ce cas remarquable, que dans aucun des trois systèmes binaires: eau-phénol, eau-acétone et phénol-acétone il n'y a de séparation en deux couches liquides, tandis que cette séparation a bien lieu pour des mélanges de phénol, eau et acétone, dont la composition correspond à un point situé à l'intérieur de la courbe binodale.

A mesure que la température s'élève les lignes binodales se rétrécissent de plus en plus, jusqu'à se réduire à un point F. Ce point correspond à $\pm$ 92°, et à une solution contenant environ 59 % d'eau, 12 % d'acétone et 29 % de phénol.

Cette solution est la solution critique du système ternaire eau-acétone-phénol et la température correspondante une température critique. Au-dessus de cette température on n'observe plus de séparation en deux couches; au-dessous cette séparation est possible. Ainsi que nous le verrons dans la suite, cette température critique correspond à un point de plissement double dans la surface potentielle.

Considérons maintenant d'un peu plus près une des courbes binodales situées entièrement à l'intérieur du triangle. Par exemple la courbe relative à 85°, dont la situation est déterminée par le tableau 17, et dont la fig. 4 donne la représentation schématique. Cette courbe a deux points de plissement, dont toutefois la situation n'est pas connue, et que pour cette raison nous n'avons pas indiqués sur la figure. Ces deux points séparent la courbe en deux branches; chaque solution de l'une des branches est conjuguée d'une solution de l'autre; en d'autres termes chaque solution de l'une des branches peut être en équilibre avec une solution de l'autre.

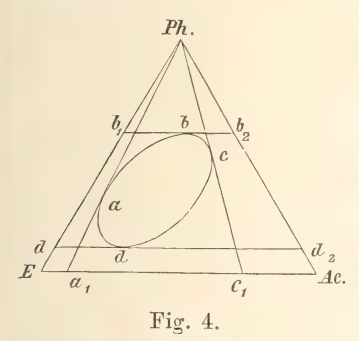


Fig. 4.

A l'extérieur de la courbe binodale toutes les solutions restent homogènes; la séparation en deux couches n'est donc possible dans aucun des trois systèmes binaires. Toute solution qui correspond à un point à l'intérieur de la courbe, se sépare en deux couches dont les compositions sont données par deux points situés chacun sur une des branches. Par le sommet Ph du triangle menons deux tangentes Pha_1 et Phc_1 à la courbe binodale; soient a et c les points de

contact, a_1 et c_1 les points d'intersection avec le côté E—Ac. Considérons maintenant une solution aqueuse d'acétone, représentée par un point de Ea_1 ou de $c_1\,Ac$; en y ajoutant du phénol nous obtiendrons toujours des solutions représentées par des points extérieurs à la courbe binodale; il n'y aura donc jamais de séparation. Si au contraire on part d'une solution donnée par un point sur $a_1\,c_1$, par addition de phénol la séparation est possible. Les points a_1 et c_1 correspondent à des solutions aqueuses d'acétone à 5 % et 36 %. Si donc à une solution aqueuse d'acétone, à moins de 5 % ou plus de 36 %, on ajoute du phénol, il n'y aura jamais séparation en deux couches à 85°; mais, si la concentration d'acétone est comprise entre 5 % et 36 %, par addition de phénol cette séparation pourra se produire.

Dans la fig. 4 nous avons encore tracé deux tangentes parallèles au côté E—Ac du triangle. Ce sont les lignes b_1bb_2 et d_1dd_2 dont b et d sont les points de contact. Tous les points d'une pareille tangente, $b_1\,bb_2$ p. ex., représentent des solutions ayant la même teneur en phénol; des points situés au-dessus de cette tangente contiennent plus de phénol, les points au-dessous en contiennent moins. Le point b correspond à ± 49 % de phénol, le point d à 12 % environ; de sorte que, à 85°, la formation de deux couches liquides n'est possible que pour des solutions qui contiennent plus de 12 % ou moins de 49 % de phénol.

Dans ce qui précède nous n'avons tracé que les deux tangentes partant du sommet Ph et les deux tangentes parallèles au côté E—Ac. Nous pourrions encore considérer les tangentes partant des deux autres sommets ou parallèles aux deux autres côtés du triangle. En tout nous obtiendrions ainsi douze tangentes, donc aussi douze points de contact constituant chacun une limite de formation des couches.

On obtient ainsi que, à 85°, la séparation en deux couches liquides n'est possible que pour des solutions dont la teneur en phénol varie de 12 % à 49 %, dont la teneur en acétone varie de 4 % à 24 %, et dont la proportion d'eau est comprise entre 37 % et 81 %. Si donc une solution à 85° reste homogène, c'est que sa composition est en dehors des limites mentionnées. De la position des tangentes menées par les sommets on déduit, que, à 85°, l'addition de phénol à une solution aqueuse d'acétone ne peut entrainer une séparation en couches, que si la solution aqueuse contient plus de 5 % ou moins de 36 % d'acétone; de même à 85° l'addition d'eau ne peut troubler l'homogénéité d'une solution de phénol dans l'acétone, que si cette solution contient

plus de 53 % ou moins de 88 % de phénol. Enfin en ajoutant de l'acétone à un mélange d'eau et de phénol à 85°, on ne parvient à la séparer en couches que si ce mélange contient plus de 14 % ou moins de 56 % de phénol.

A mesure que la température s'élève davantage au-dessus de 85°, l'espace où la séparation en couches est possible se rétrécit de plus en plus, ainsi qu'on peut le voir à la courbe binodale de 87°. Les solutions qui se séparent ainsi sont comprises entre des limites plus étroites; à la fin on atteint une température: ± 92° au dessus de laquelle toutes les solutions sont homogènes.

La fig. 3 a été construite à l'aide des tableaux 13—18, déduits des tableaux 1—12. Ainsi que nous l'avons déjà dit, ils ont été obtenus par l'addition de phénol à une solution aqueuse d'acétone Nous sommes donc partis de solutions représentées par des points situés sur le côté *E-Ac* du triangle; par addition de phénol ces points se déplacent suivant des lignes passant par le sommet *Ph* du triangle.

Si l'on considère un point situé sur le côté *E-Ph* du triangle, et que par ce point on mène une droite vers *Ac*, tous les points de cette droite représentent des solutions dont la proportion d'eau et de phénol est la même, mais dont la teneur en acétone augmente à mesure que ce point s'éloigne du côté *E-Ph*. J'ai determiné plusieurs points d'une pareille ligne; les observations sont consignées dans le tableau suivant:

Tableau 19.

Composition des solutions binaires: phénol + eau à 33,9 % de phénol.

% d'acétone	0	5	7,2	11,8	12,6	20,4	28	33,9	39
Temp.	68	84,3	88,2	90,2	89	85,7	73	61,5	36°

La solution aqueuse de phénol contenait 33,9 % de phénol: sa composition est donc très voisine de celle de la solution critique d'eau et de phénol: elle est donc représentée par un point très voisin du point de contact de la courbe binodale avec le côté *E-Ph* du triangle. Si maintenant nous menons par ce point une droite vers le sommet *Ac*, et que nous nous déplaçons suivant cette ligne, à partir du côté, nous rencontrons d'abord des courbes binodales relatives à des températures de plus en plus élevées, puis nous atteignons un maximum de température, en un point où la droite est tangente à une courbe binodale, et finalement

nous coupons des lignes binodales de températures plus basses. Ces circonstances sont d'accord avec le tableau 19; la température s'élève de 68° à ± 90,2°, où elle atteint son maximum quand la solution contient ± 11,8 % d'acétone, puis la température s'abaisse graduellement.

III. La courbe des températures maximales.

Dans des mémoires précédents nous avons vu que nous pouvons distinguer une courbe des solutions critiques ou de plissement, et une courbe des températures maximales.

Cette dernière est le lieu géométrique des points de contact des courbes binodales avec des droites, qui toutes passent par un sommet du triangle. Ainsi, si dans la fig. 3 on mène par un des sommets, p. ex. *Ph*, des tangentes aux diverses courbes binodales, le lieu géométrique des points de contact est la courbe des températures maxima. Il est aisé de voir que cette courbe commence en un point du côté *E-Ph*, notamment au point de contact de ce côté avec la courbe binodale de 68°. A partir de ce point la courbe maximale passe à des températures plus hautes, pour atteindre un maximum de température à ± 92° au point *F*, et passer ensuite à des températures plus basses.

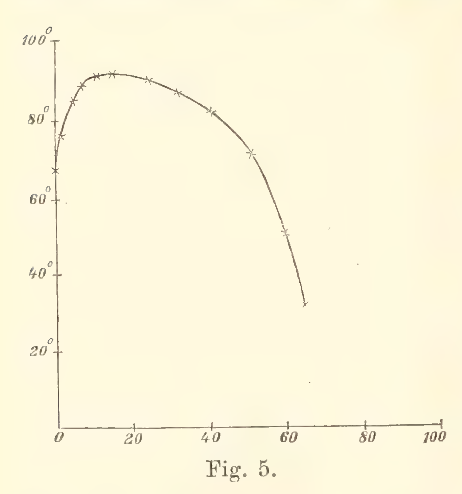


Fig. 5.

Cette courbe maximale n'a pas été représentée sur la fig. 3, mais dans la fig. 5, bien qu'en autres coordonnées. Car, ainsi que je l'ai déjà dit antérieurement, on peut considérer la température maximale comme une fonction de la composition d'une solution binaire; dans ce cas une solution d'eau et d'acétone. Considérons les deux figg. 1 et 2; des diverses courbes il est aisé de déduire les températures maximales

pour les diverses solutions aqueuses d'acétone. C'est ainsi que de la courbe 2, tableau 2, il résulte que 76° est la température maximale pour une solution à 1,83 %; de la courbe 3, tableau 3, que 84° est celle d'une solution à 4,24 % d'acétone, etc. De cette façon nous avons dressé le tableau suivant:

Tableau 20.

% d'acétone	0	1,83	4,24	79,4	12,2	15,6	24,6
Temp.	68°	76°	84°	89,5°	90,5°	91,5°	90°
% d'acétone	31,8	40,3	50,2	59,9	64,9		
Temp.	87°	82,5°	71,5°	50°	32°		

La première série donne les compositions des solutions binaires d'eau et d'acétone; la deuxième les températures maximales. Dans la fig. 5 les teneurs en acétone sont portées sur l'axe des x, les températures sur l'axe des y.

La figure montre que la courbe passe par un maximum vers 92°; cette circonstance coïncide avec l'existence d'un point de plissement double. Au-dessus de cette température, une température critique comme nous l'avons dit, le système ternaire n'offre plus de séparation en deux couches; cette séparation n'est possible qu'au-dessous de cette température.

Si l'on prend une solution aqueuse d'acétone à 1,83 % et qu'on y -ajoute du phénol, on trouble l'homogénéité du mélange; la plus haute tem pérature où le trouble soit encore possible est 76°. Si la solution binaire contient 12,2 % d'acétone, la température la plus haute où la séparation puisse encore s'opérer est 90,5°. Si l'on augmente encore la teneur en acétone, cette température maximale s'élève encore, quoique faiblement, jusque vers 92°, puis elle redescend.

Si dans la fig. 5 nous traçons une ligne horizontale relative à 68°, nous coupons la courbe des températures maximales en deux points, correspondant à 0 % et 52 % d'acétone.

Cela revient à dire que pour une solution à 52 % d'acétone aussi bien que pour l'eau pure, la température la plus élevée où la formation des couches, par addition de phénol, soit possible, est la même: 68°. Pour toutes les solutions aqueuses à moins de 52 % d'acétone, la température maximale de séparation en couches est supérieure à 68°; pour celles où la teneur en acétone est supérieure à 52 %, ce n'est qu'à

des températures plus basses que 68° que l'addition de phénol puisse produire un trouble.

Traçons maintenant dans la fig. 5 la ligne horizontale de 85°; cette ligne coupe la courbe des températures maximales en deux points, dont l'un correspond à 5 % l'autre à 36 % d'acétone. Au point de vue de la température maximale de séparation en couches par addition de phénol, ces deux solutions se comportent donc de la même façon: pour toutes deux cette température maximale est de 85°. Mais si l'on prend des solutions aqueuses d'acétone, contenant plus de 5 %, et moins de 36 % d'acétone, la température maximale de séparation en couches est supérieure à 85°; pour toute solution contenant moins de 5 % ou plus de 36 % d'acétone cette température est inférieure à 85°.

Traçons encore dans la fig. 5 une tangente horizontale à la courbe des températures maximales; elle correspond à ± 92°, et le point de contact représente une solution à ± 17 % d'acétone. Si donc on part d'une solution aqueuse d'acétone à 17 % et qu'on y ajoute du phénol, on observe que la plus haute température où la séparation en deux couches liquides soit encore possible est 92°. Pour toute autre teneur en acétone le trouble disparaît déjà au-dessous de 92°.

Dans ce que précède nous avons vu que pour les diverses courbes des figg. 1 et 2, la température maximale n'est point celle où les deux couches deviennent identiques; si aux diverses courbes on mène les tangentes verticales, les points de contact ne correspondent pas aux solutions critiques. La courbe 1 fait évidemment exception puisque c'est une courbe binaire. Parmi les diverses courbes ternaires il y en a pourtant une qui fait également exception, notamment celle qui correspond à la solution aqueuse d'acétone à 17 %. La température maximale est 92°, et correspond au point F de la fig. 3; comme en ce point la courbe binodale disparaît par élévation de température, la solution qui s'y rapporte est une solution critique.

Nous avons considéré jusqu'ici la température maximale comme une fonction de la proportion d'acétone dans les solutions binaires d'eau et d'acétone; la proportion de phénol dans les solutions maximales est aussi une fonction de la concentration des solutions aqueuses d'acétone. Reprenons à cet effet les courbes des figg. 1 et 2, et menons à chacune de ces courbes une tangente verticale; le point de contact correspond à la solution maximale. La température de cette solution peut être déterminée très exactement, mais la teneur en phénol ne peut être

donnée qu'à quelques pour cents près. Nous avons obtenu le tableau suivant.

Tableau 21.

% d'ac.	0	1,83	4,24	7,94	12,2	15,6	24,6
% de ph.	34	23	22	22	25	27	35
% d'ac.	31,8	40,3	50,2	59,9	64,9		
% de ph.	38	39	40	41	42.		

La première série donne la teneur en acétone de la solution binaire d'eau et d'acétone; la deuxième donne la proportion de phénol sur la solution ternaire totale à la température maximale. Ainsi, partant d'une solution aqueuse d'acétone à 1,83 %, il faut, pour atteindre la température maximale, ajouter du phénol jusqu'à ce que la solution en contienne en tout 23 %. D'après le tableau 20 on atteint alors la température de 76°. Si l'on y ajoute plus de phénol ou moins, les couches disparaissent déjà au-dessous de 76°. La fig. 6 a été tracée à l'aide du tableau précédent; sur l'axe des x nous avons porté la proportion d'acétone des solutions binaires d'eau et d'acétone, sur l'axe vertical la teneur en phénol des solutions ternaires. La courbe présente un minimum vers 22 % de phénol et 7 % d'acétone. Cela veut dire que si la solution contient moins de 22 % de phénol, il est impossible d'atteindre une température maximale.

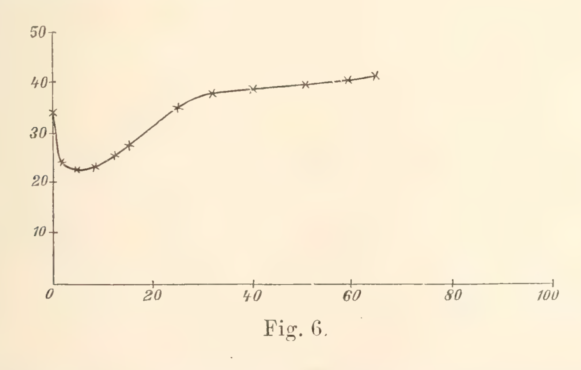


Fig. 6.

Les deux courbes des figg. 5 et 6 determinent complètement la courbe des températures maximales; si l'on prend p. ex. une solution aqueuse contenant 30 % d'acétone, on doit, d'après la fig. 6, pour atteindre la

solution maximale, y ajouter du phénol jusqu'à ce que la solution en contienne en tout 37 %; et la fig. 5 nous apprend que la température maximale que l'on peut ainsi atteindre est de 88°. Autre exemple: si la solution aqueuse initiale contient 55 % d'acétone, on voit d'après la fig. 5 que l'addition de phénol n'entraine de séparation en deux couches qu'au-dessous de 63°; et pour atteindre cette température il faut, comme l'apprend la fig. 6, y ajouter du phénol jusqu'à concurrence de 40,5 % de phénol en tout.

IV. Résumé de quelques résultats de mémoires antérieurs.

Dans ce qui va suivre je vais donner un résumé succinct de mes diverses recherches expérimentales sur les systèmes ternaires, où peuvent coexister deux ou trois phases liquides.

Considérons d'abord les états d'équilibre entre les seules couches li-

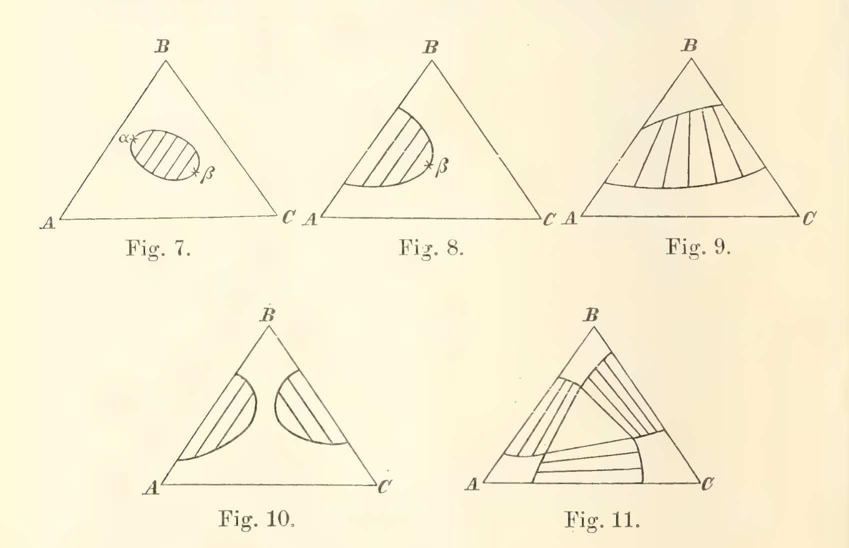


Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

Fig. 10. Fig. 11.

quides, c. à. d. les courbes binodales. Les formes de courbes binodales rencontrées dans le cours de nos expériences ont été représentées schématiquement dans les figg. 7, 8, 9, 10 et 11. La fig. 7 représente une

courbe binodale fermée à deux points de plissement α et β. Nous avons rencontré ce cas dans le système eau-phénol-acétone, à des températures supérieures à 68° et inférieures à 92°. La courbe binodale partage la surface entière du triangle en deux régions, dont celle des solutions homogènes enveloppe complètement l'autre. Ce cas peut être considéré comme un cas tout à fait général, dont tous les autres, où il n'y a qu'une seule courbe binodale, peuvent être considérés comme des cas particuliers.

Prenons p. ex. le cas où la courbe binodale se termine en deux points d'un côté du triangle; il ne reste plus qu'un seul point de plissement, comme dans la fig. 8. Dans cette figure j'ai supposé que la courbe binodale se terminât sur le côté AB, elle aurait tout aussi bien pu se terminer sur l'un des côtés AC ou BC. J'ai déjà rencontré plusieurs exemples de pareilles courbes binodales, entre autres dans le système précédent: eau-phénol-acétone. A des températures inférieures à 68° la courbe binodale se termine en deux points du côté eau-phénol. Dans le système eau-alcool-succinonitrile la courbe binodale se termine, à des températures comprises entre 31° et 56°, en deux points du côté eau-succinonitrile. Dans le système eau-phénol-aniline nous avons également rencontré des courbes binodales de la forme 8; à des températures supérieures à 68° et inférieures à 167° elles se terminaient en deux points du côté eau-aniline.

Si on laisse la courbe binodale de la fig. 7 s'arrêter sur deux côtés du triangle, AB et BC p. ex., on obtient la fig. 9. Tel est le cas pour le système eau-phénol-aniline. Si dans la fig. 9 on place le phénol en A, l'eau en B, et l'aniline en C, les courbes binodales prennent la position de la fig. 9 à des températures inférieures à 68°.

Considérons maintenant le cas où il y a deux courbes binodales distinctes. J'ai rencontré ce cas dans le système eau-alcool-succinonitrile. Si dans la fig. 10 nous plaçons l'eau en A, le succinonitrile en B et l'alcool en C, les courbes ont au-dessous de 31° l'allure représentée par la fig. 10.

Dans la fig. 11 nous avons trois courbes binodales, s'entrecoupant en trois points qui forment un nouveau triangle. Les trois sommets de ce triangle représentent les trois couches liquides qui peuvent être ensemble en équilibre. Des courbes binodales de ce genre ont été rencontrées dans le système: eau-éther-succinonitrile. J'ai observé qu'en élévant la température le triangle se déplaçait et finissait par disparaître.

A 56° une des courbes binodales se détachait du côté eau-succinonitrile, tandis que les deux autres se terminaient encore en deux points sur les deux autres côtés du triangle.

Relativement à la forme de la surface ζ, nos recherches expérimentales nous ont donc fait connaître les cas suivants :

1. La surface ζ ne présente qu'un pli :

a. ce pli est entièrement fermé (fig. 7);

b. il s'étend jusqu'à un plan limite (fig. 8);

c. il s'étend entre deux plans limites (fig. 9).

2. La surface présente deux plis distincts, pouvant dans certaines circonstances se fusionner en un seul (fig. 10).

3. La surface présente trois plis, de sorte qu'il existe un plan tritangent (fig. 11).

Pour ce qui regarde l'apparition et la disparition des points de plissement, nous avons à distinguer deux cas, tous deux déjà constatés par l'expérience, savoir :

1. Les points de plissement surgissent ou disparaissent dans les plans limites.

2. Les points de plissement surgissent ou disparaissent sur la surface ζ même. Ce cas peut se subdiviser encore en deux autres :

a. Le point de plissement disparaît par la coïncidence des deux points de plissement d'un pli qui se rétrécit et disparaît par changement de température ; si la température continue à changer dans le même sens, la surface ζ, vue d'en dessous, devient partout doublement convexe. Tel est le cas pour le système eau-phénol-acétone.

b. Le point de plissement disparaît parce que, par un changement de température, les points de plissement de deux plis primitivement séparés finissent par coïncider ; ce changement de température entraine donc la fusion des deux plis en un seul. Ce cas doit probablement s'observer dans le système eau-alcool-succinonitrile.

En ce qui concerne les changements que présente la forme de la courbe binodale par variation de température, nous pouvons distinguer deux cas : [1])

1. Par changement de température les diverses courbes s'enveloppent.

2. Par changement de température les diverses courbes s'entrecoupent.

---

[1]) Pour l'étude thermodynamique, voir J. D. van der Waals, *Arch. Néerl.*, (2), 2, 68, 1898.

Le premier cas présente encore deux possibilités, toutes deux rencontrées dans les expériences :

a. Les courbes binodales relatives aux températures supérieures sont intérieures aux courbes des températures plus basses. Une élévation de température resserre donc la région hétérogène. Nous avons rencontré ce cas dans le système que nous venons de considérer: eau-phénol-acétone.

b. Les courbes binodales des températures les plus basses sont intérieures à celles des températures plus élevées. Une élévation de température étend la région hétérogène. Un exemple de ce cas à été donné par M. MEERBURG dans le système eau-alcool-triéthylamine.

Dans le deuxième cas on observe un déplacement de la région hétérogène; M. DE BRUYN en a donné un exemple dans ses recherches sur le système eau-alcool-$Na_2\ SO_4$.

Considérons maintenant les courbes des températures maximales. Si nous regardons la température comme une fonction de la composition d'une solution binaire *A—B*, nous avons à distinguer trois cas principaux, réprésentés par les fig. 12, 13 et 14.

1. La courbe des températures maximales va de *a* en *b* sans passer par un maximum ni un minimum, fig. 12.

2. La courbe passe par un maximum, fig. 13.

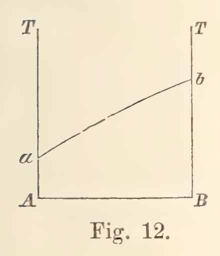


Fig. 12.

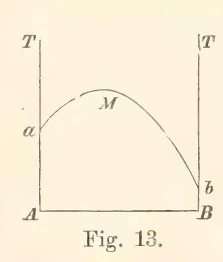


Fig. 13.

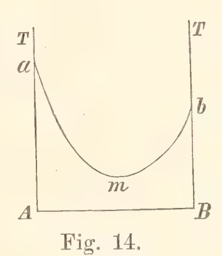


Fig. 14.

3. Elle passe par un minimum, fig. 14.

Ces trois cas aussi ont été découverts par l'expérience. Le premier s'observe p. ex. dans le système : eau-phénol-aniline, si l'on prend comme solution binaire la solution phénol-aniline. Nous venons de rencontrer le second cas dans le système eau-phénol-acétone, où toutefois il n'a été déterminé qu'une portion de la branche *Mb*, ainsi qu'on le voit sur la fig. 5. Le troisième se présente très probablement dans le système eau-alcool-succinonitrile. Les deux branches *am* et *mb* ont été déterminées jusque tout près du point *m*, qui n'a pas pu être déterminé expéri-

mentalement, parce que l'apparition de phases solides rendait l'équilibre des deux couches liquides trop peu stable.

Dans tous les cas d'équilibre précédemment étudiés, l'expérience a prouvé que l'élévation de température fait disparaître le pli de la surface ζ, tandis que par abaissement de température ce pli gagne en étendue.

Il peut cependant se présenter encore un autre cas, notamment celui où le pli disparaît par abaissement de température, tandis qu'une augmentation de température l'agrandit. Ce cas a déjà été observé par M. Meerburg dans les systèmes eau-triéthylamine-alcool, et eau-triéthylamine-éther.

Occupons nous maintenant des phases solides; dans mes précédentes considérations théoriques [1]) j'ai déduit plusieurs formes d'isothermes, dont la plupart et d'autres encore ont déjà été rencontrées dans le cours des expériences. Pour une étude plus detaillée de ces isothermes je renvoie à mes travaux antérieurs. Je m'occuperai ici uniquement de la courbe quadruple des phases $L_1 + L_2 + S + V$, relative donc à deux phases liquides L_1 et L_2, une solide S et une gazeuse V.

J'ai fait voir par la théorie que cette courbe quadruple peut présenter un maximum de température. Tel est le cas lorsque les deux couches liquides et la phase solide S ont une composition telle, que l'une d'entre elles puisse être composée au moyen des deux autres; en supposant toutefois que l'on puisse négliger la phase vapeur.

Expérimentalement j'ai rencontré ce cas dans le système eau-phénol-aniline; la phase solide en équilibre avec les deux couches liquides était la combinaison de phénol et d'aniline.

En dehors d'une température maxima ou minima la courbe quadruple $L_1 + L_2 + S + V$ peut aussi présenter une température critique. Dans cette circonstance nous avons à distinguer deux cas:

1. La courbe quadruple a une température critique *supérieure*. C'est ce qui arrive lorsque par élévation de température les compositions des deux phases liquides L_1 et L_2 s'approchent de plus en plus l'une de l'autre; la température critique est celle où ces deux couches deviennent identiques. Au-dessus de la température critique la courbe quadruple n'existe plus.

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 22, 93 et 515, 1897; 25, 305, 1898; *Arch. Néerl.*, (2), 1, 411, 1898; (2). 2, 144, 1899.

L'expérience m'a fourni plusieurs exemples de ce genre. C'est ainsi que dans le système eau-succinonitrile-*NaCl* deux couches liquides peuvent être en équilibre avec *NaCl* au-dessous de ± 145°; à 145° environ ces deux couches deviennent identiques, et au-dessus de cette température l'équilibre est rompu. La courbe quadruple $L_1 + L_2 +$ *NaCl* + vapeur atteint donc à ± 145° sa température critique.

2. La courbe quadruple offre une température critique *inférieure*. Ce cas se présente lorsque c'est par abaissement de température que les deux phases liquides, en équilibre avec une phase solide et leur vapeur, deviennent identiques, de sorte qu'à des températures plus basses encore, la courbe quadruple disparaît.

J'ai observé ce cas dans le système: eau-alcool-succinonitrile.

Ce système présente d'ailleurs deux courbes quadruples: $L_1 + L_2 +$ succinonitrile + vapeur, se distinguant uniquement par ceci, que dans l'un des systèmes les deux couches liquides sont surtout riches en eau, dans l'autre surtout riches en alcool. Les deux systèmes disparaissent par refroidissement, l'un vers 5,5°, l'autre vers 4,5°.

M. de Bruyn a découvert dans notre laboratoire deux autres exemples de ce cas. Ainsi il a trouvé que dans le système $(NH_4)_2 SO_4$-eau-alcool éthylique deux phases liquides ne peuvent coexister avec le sel solide qu'au-dessus de 8° environ, température à laquelle les deux couches deviennent identiques. L'autre exemple est fourni par le système eau-alcool méthylique-K_2CO_3, où la température critique inférieure est d'environ — 35°.

Si l'on considère les cas possibles des courbes quadruples et que chaque fois on prend la vapeur comme une des phases, on a à distinguer les trois cas suivants:

1. $L_1 + S_1 + S_2 +$ vapeur
2. $L_1 + L_2 + S_1 +$ vapeur
3. $L_1 + L_2 + L_3 +$ vapeur.

Il y a donc des courbes quadruples à une, deux ou trois phases liquides.

Des exemples du premier cas ont été traités plus d'une fois dans ce qui précède; je viens de parler de quelques uns des exemples que j'ai rencontrés du deuxième cas; considérons maintenant le troisième.

Un exemple de ce cas est fourni par le système: eau-éther-succinonitrile; au-dessus de ± 1,5° notamment on peut obtenir trois phases

liquides, dont la composition varie par élévation de température. Ici encore il peut se présenter une température critique, notamment quand deux des couches deviennent identiques. Dans ce système j'ai trouvé une température critique de $\pm$ 56°, donc une température critique *supérieure*. Le système des trois couches n'existe donc qu'au-dessous de 56°; à 56° même deux des couches deviennent identiques et au-dessus de 56° il ne reste que deux couches.

Passons maintenant aux points quintuples; le cas expérimentaux rencontrés jusqu'ici sont:

1. $L_1 + S_1 + S_2 + S_3 +$ vapeur,
2. $L_1 + L_2 + S_1 + S_2 +$ vapeur,
3. $L_1 + L_2 + L_3 + S_1 +$ vapeur;

soit donc des points quintuples à une, deux ou trois phases liquides. Les exemples du premier cas ont été traités en grand nombre. Considérons donc les points quintuples à deux couches liquides, que j'ai rencontrés dans divers systèmes. Prenons d'abord le cas où les deux phases solides S_1 et S_2 sont des composantes. Deux cas sont alors possibles, si l'on néglige l'intervention de la phase vapeur dans la réaction, savoir:

1. $S_1 + L_1 \rightleftarrows S_2 + L_2$
2. $S_1 + S_2 + L_1 \rightleftarrows L_2$.

Un exemple du premier cas a été rencontré entre autres dans le système eau-succinonitrile-$NaCl$. A $\pm$ 29° il se présente là un point quintuple dont les phases sont $L_1 + L_2 + NaCl +$ succinonitrile $+$ vapeur. L'apport de chaleur produit la réaction:

$$L_1 + \text{succinonitrile} \rightarrow L_2 + NaCl;$$

c.à.d. qu'il se dissout du succinonitrile dans une des phases liquides, qui passe alors dans l'autre en déposant du $NaCl$.

Des exemples du second cas s'observent entre autres dans le système eau-éther-succinonitrile. A $-4{,}5°$ on a un point quintuple avec les phases glace-succinonitrile $+ L_1 + L_2 +$ vapeur. L'apport de chaleur amène la réaction

$$\text{Glace} + \text{succinonitrile} + L_1 \rightarrow L_2;$$

c.à.d. que maintenant les deux phases solides se dissolvent dans l'une des phases liquides, qui passe alors dans l'autre.

Dans les deux cas précédents nous avons supposé que les deux phases solides étaient des composantes du système; il peut aussi exister des phases solides binaires ou même ternaires. Je n'ai pas encore rencontré l'exemple d'une phase solide ternaire; de phases solides binaires au contraire, deux exemples ont été fournis par le système eau-phénol-aniline.

Passons enfin au troisième cas, où le point quintuple a trois phases liquides. Je n'en ai rencontré qu'un seul exemple, notamment dans le système: eau-éther-succinonitrile. A $\pm$ 1,5° existe un point quintuple avec les phases $L_1 + L_2 + L_3 +$ succinonitrile + vapeur, et la réaction sous l'action de la chaleur est

$$L_1 + L_2 + \text{succinonitrile} \rightarrow L_3.$$

L'apport de chaleur entraine donc la dissolution de succinonitrile dans deux des couches, qui passent alors dans la troisième. Les résultats des recherches expérimentales confirment donc la théorie de la surface ζ. Dans mes précédents travaux théoriques je n'ai encore considéré que la partie de la surface ζ qui donne les potentiels thermodynamiques des mélanges ternaires à l'état liquide. Dans mes travaux suivants, tant expérimentaux que théoriques, je considérerai aussi cette partie de la surface ζ qui se rapporte à la phase vapeur, et étendrai ainsi la théorie à l'étude de la phase vapeur dans les systèmes de mélanges ternaires, où peuvent coexister deux ou trois couches liquides.

Leyde, Laboratoire de chimie inorganique de l'Université.

CONTRIBUTIONS A LA CONNAISSANCE DE L'ÉQUATION D'ÉTAT

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

I. Sur la variabilité de b avec le volume.

La grandeur b, ainsi qu'elle entre dans mon équation d'état, a été le sujet de plus d'une discussion, aussi bien pour savoir ce qu'elle représente que pour savoir de quelle façon elle doit y entrer. Les recherches de MM. Korteweg, Lorentz, et d'autres encore ont suffisamment démontré qu'à très grand volume elle est égale à 4 fois le volume propre des molécules, ainsi que je l'ai admis dès l'abord. Mais la manière dont elle dépend du volume, voilà un point qui est encore à éclaircir et qui jusqu'ici n'a que rarement fait l'objet d'une discussion. Cette question devrait pourtant être tranchée, pour pouvoir décider si les propriétés des gaz et liquides peuvent être expliquées par l'hypothèse que les molécules sont des corps élastiques.

On sait que Clausius, dans ses recherches sur le raccourcissement du chemin d'une molécule par suite de l'extension des molécules, semble arriver au facteur 8. Plus tard, dans sa „Mechanische Wärmetheorie", editée en 1891 par MM. Planck et Pulfrich, Bd. III, p. 31 etc., il a trouvé la valeur $^5/_2$. Je dis semble arriver, parce que Clausius ne s'occupe du calcul du raccourcissement du chemin des molécules, par suite de leur extension, que pour arriver à cette grandeur même, et ne s'en sert point pour déterminer l'influence de cette extension sur la pression.

Néanmoins, les considérations développées dans les pages citées nous indiquent, à mon avis, une voie pour arriver à la connaissance de la

façon dont b varie avec le volume — et il est même très facile de trouver le premier terme correctif.

Clausius ramène la question du mouvement d'une molécule étendue à celle d'un point mathématique, en donnant aux autres molécules un rayon double. Ce point se meut ainsi dans un espace diminué de 8 fois le volume propre des molécules. Antérieurement déjà j'ai fait remarquer que de cette manière nous ne trouvons pas la solution du véritable problème; en considérant ces sphères huit fois trop grandes non seulement comme immobiles dans une situation arbitraire, mais même comme fixes, nous trouvons une valeur deux fois trop forte; mais ceci provisoirement admis, nous pouvons appliquer la solution du problème d'un point mobile parmi les sphères de distance des autres au problème que nous nous proposons de résoudre en ce moment.

Si le volume est très grand, nous pouvons nous imaginer que toutes les sphères de distance des autres molécules sont extérieures les unes aux autres. Soient N le nombre des molécules et s leur diamètre, alors $N\,{}^4/_3\,\pi\,s^3$ représente le double de b, de sorte que $b = N\,{}^2/_3\,\pi\,s^3$. Mais même pour des volumes très grands il n'est pas permis d'admettre une telle situation pour les sphères de distance, puisque toutes les autres situations sont également probables. A chaque moment il y aura des couples de molécules en contact, ou dans le voisinage immédiat les unes des autres, en d'autres termes certaines sphères de distance s'entrepénétreront en partie, — et l'on trouvera le premier terme de correction en déterminant, pour chaque sphère de distance séparément, la valeur moyenne de la portion recouverte par une autre sphère.

Les considérations suivantes permettront d'effectuer ce calcul: considérons le centre d'une certaine sphère de distance; dans un espace, s'étendant à une distance $r + dr$ de ce point, dont le volume est donc $4\,\pi\,r^2\,dr$, il y a $N\,\frac{4\,\pi\,r^2\,dr}{V}$ centres d'autres sphères. La limite inférieure de r est s; quant à la limite supérieure elle dépend des dimensions du récipient. Si N est très grand, l'expression $N\,\frac{4\,\pi\,r^2\,dr}{V}$ peut être considérée comme suffisamment précise. Pour le nombre total de centres on ne trouve pas $N-1$, il est vrai, mais $N-p$, p pouvant être ou une fraction, ou un petit nombre supérieur à 1; mais, vu la grandeur du nombre N, la précision ainsi obtenue est suffisante. Seules les sphères dont le r est compris entre s et $2s$ s'entrepénètrent. La portion

enlevée par cette interpénétration a la forme d'un segment de sphère, dont la capacité est $\frac{1}{2}\pi\left(s-\frac{1}{2}r\right)\left(s^2-\frac{1}{4}r^2\right)+\frac{1}{6}\pi\left(s-\frac{1}{2}r\right)^3$ ou bien $\frac{\pi}{6}\left(4s^3-3s^2r+\frac{1}{4}r^3\right)$. La valeur de l'expression

$$\int_s^{2s} N\frac{4\pi r^2}{V}dr\frac{\pi}{6}\left(4s^3-3s^2r+\frac{1}{4}r^3\right)$$

nous donne la valeur moyenne de la portion découpée de chaque sphère de distance.

On trouve ainsi ${}^4/_3\,\pi s^3\frac{17}{64}\frac{N\,{}^4/_3\,\pi s^3}{V}$, et le point dont on se représente le mouvement se meut dans l'espace V diminué, non de ${}^4/_3\,\pi Ns^3$, mais de

$$\frac{4}{3}\pi Ns^3\left\{1-\frac{17}{64}\frac{N\,{}^4/_3\,\pi s^3}{V}\right\},$$

de sorte que la grandeur b devient égale à

$$b_x\left\{1-\frac{17}{32}\frac{b_x}{V}\right\},$$

où b_x représente la valeur que prend b dans un volume infiniment grand, valeur qui peut être déduite des écarts des lois de BOYLE et GAY-LUSSAC sous de faibles pressions.

On reconnaît aisément d'ailleurs que le terme correctif ainsi trouvé diminue trop fortement la valeur de b. Nous n'avons pas prévu, en effet, le cas où non seulement une seconde sphère de distance se rapprocherait suffisamment de celle que nous considérons, pour en découper un segment, mais où une troisième encore découperait un segment empiétant sur le segment déjà découpé par la seconde. Or dans ces circonstances nous retranchons en trop la portion commune aux deux segments. De même les rencontres simultanées de 4 sphères etc. introduiront de nouveaux termes correctifs. Je n'ai pas encore déterminé les coefficients des termes suivants, mais nous prévoyons que b prendra la forme

$$b = b_\infty \left\{ 1 - \frac{17}{32} \frac{b_\infty}{V} + \varepsilon_1 \left(\frac{b_\infty}{V} \right)^2 \text{etc.} \right\}.$$

Qu'aurons nous gagné à cette substitution? Elle sera capable d'expliquer un écart constant entre les résultats de l'expérience et du calcul, p. ex. que le volume critique est toujours inférieur à 3 b_∞. Que l'on ne s'imagine pourtant pas qu'il soit possible de trouver par là un ordre de contact plus élevé que le 3me (5me ou 7me) au point critique, comme certaines observations semblent l'indiquer. Il va de soi que, considérant les coefficients ε_1, ε_2 etc. comme indéterminés, il serait possible de les déterminer de telle façon qu'au point critique quelques-unes des dérivées successives $\frac{dp}{dv}, \frac{d^2p}{dv^2}, \frac{d^3p}{dv^3}$ etc. soient nulles; on conçoit toutefois que ce serait le plus grand des hasards si les coefficients ainsi trouvés étaient identiques à ceux déterminés par la voie que je viens d'indiquer.

II. Une déduction élémentaire de l'équation d'état pour les substances a molécules étendues et complexes.

Si l'on considère la quantité de matière contenue dans un certain volume comme constituée par des points matériels, une hypothèse que l'on peut étendre à des molécules étendues, constituées à leur tour par des atomes, on a l'équation:

$$\Sigma \, {}^1\!/_2 \, m V^2 = {}^1\!/_4 \frac{d^2 \Sigma m r^2}{dt^2} - {}^1\!/_2 \Sigma (Xx + Yy + Zz) \ldots\ldots (a)$$

où la sommation s'étend à tous les points matériels.

Si des groupes de points matériels se réunissent pour former des systèmes, ainsi que cela a lieu pour des molécules qui ne peuvent pas être considérées comme se confondant avec des points mathématiques, l'équation précédente devient:

$$\Sigma \, {}^1\!/_2 \, m V_c^2 + \Sigma\Sigma \, {}^1\!/_2 \, \mu V_r^2 = {}^1\!/_4 \frac{d^2 \Sigma m r_c^2}{dt^2} + {}^1\!/_4 \frac{d^2 \Sigma\Sigma \mu r_r^2}{dt^2} -$$
$$- {}^1\!/_2 \Sigma (X x_c + Y y_c + Z z_c) - {}^1\!/_2 \Sigma\Sigma (X x_r + Y y_r + Z z_r) \ldots (b)$$

où l'indice c se rapporte aux centres de gravité des systèmes, et l'indice r caractérise la valeur relative par rapport au centre de gravité.

Pour l'état stationnaire, aussi bien des centres de gravité que des systèmes eux-mêmes, cette équation se simplifie comme suit:

$$\Sigma\, {}^1/_2\, m\, V_c^2 + \Sigma\Sigma\, {}^1/_2\, \mu\, V_r^2 = -\, {}^1/_2\, \Sigma\, (Xx_c + Yy_c + Zz_c) - \\ -\, {}^1/_2\, \Sigma\Sigma\, (Xx_r + Yy_r + Zz_r) \ldots\ldots\ldots (c)$$

Pour qu'un groupe de points puisse être considéré comme système, il faut que, quoiqu'il arrive, les mêmes points soient toujours réunis et que $\Sigma\Sigma\, \mu\, r_r^2$ reste constant.

Pour le terme $-\, {}^1/_2\, \Sigma\, (Xx_c + Yy_c + Zz_c)$ nous pouvons écrire ${}^3/_2\, (N + N_1)\, v$, de sorte que la dernière équation se transforme en:

$$\Sigma\, {}^1/_2\, m\, V_c^2 + \Sigma\Sigma\, {}^1/_2\, m\, V_r^2 = {}^3/_2\, (N + N_1)\, v - \\ -\, {}^1/_2\, \Sigma\Sigma\, (Xx_r + Yy_r + Zz_r) \ldots\ldots\ldots\ldots (d)$$

Dans cette équation, les chocs entre points matériels ne fournissent aucun terme, puisqu'ils donnent, en chaque point où le choc a lieu, deux forces égales et de signe contraire, et ces forces agissant au même point se contrebalancent. Les forces représentées par le terme ${}^1/_2\, \Sigma\Sigma\, (Xx_r + Yy_r + Zz_r)$ sont donc uniquement des forces attractives entre les points d'un même système, et peut être aussi les forces exercées sur ce système par les systèmes environnants. A propos de ces dernières nous admettons bien, dans la transformation de $-\, {}^1/_2\, \Sigma\, (Xx_c + Yy_c + Zz_c)$ en ${}^3/_2\, (N + N_1)\, v$, que pour un système suffisamment éloigné de la surface $\Sigma X = 0$, mais il ne suit pas encore de là que $\Sigma Xx_r = 0$.

Appliquons maintenant l'équation du viriel aux systèmes mobiles eux mêmes; pour ceux-ci encore nous avons

$$\Sigma\Sigma\, {}^1/_2\, \mu\, V_r^2 = -\, {}^1/_2\, \Sigma\Sigma\, (X'x_r + Y'y_r + Z'z_r) \ldots\ldots\ldots (e)$$

à condition de tenir compte, sous le symbole X', Y', Z', de toutes les forces, même de celles qui agissent à la surface à la manière de pressions dirigées vers l'intérieur. Ces systèmes se trouvent maintenant dans un espace où règne une pression égale à $N + N_1$ par unité de surface, et si nous pouvions considérer cette pression comme réellement exercée sur la surface de chaque système, la valeur qui serait ainsi fournie dans

le second membre serait égale à $\frac{3}{2}(N+N_1)\,b_1$, où b_1 représente le volume total de tous les systèmes.

Mais, puisque cette pression est transmise à chaque système par ses chocs avec les autres systèmes, nous devons, dans nos calculs, considérer cette pression comme exercée à une distance deux fois plus grande, donc sur la surface d'un volume qui aurait, du moins pour des systèmes sphériques, une dimension linéaire double de celle d'un système. De la valeur ainsi obtenue nous devons prendre la moitié, parce qu'une pression exercée par le premier système sur le second est en même temps une pression exercée par le second sur le premier. Posant $b = 4\,b_1$, l'équation (e) devient ainsi

$$\Sigma\Sigma\ \tfrac{1}{2}\,\mu\,V_r^2 = \tfrac{3}{2}\,(N+N_1)\,b - \tfrac{1}{2}\,\Sigma\Sigma\,(Xx_r + Yy_r + Zz_r)\ \ldots.(f)$$

Si l'on retranche (f) de (d) on retrouve l'équation connue:

$$\tfrac{3}{2}\,(N+N_1)\,(v-b) = \tfrac{1}{2}\,\Sigma\,m\,V_c^2.$$

L'équation (f) peut être considérée comme contenant les conditions de l'état stationnaire des molécules. Toutefois, dans la forme que nous lui avons donnée, elle n'est applicable que pour autant que la molécule soit constituée pas des points matériels qui, à leur tour, ne forment plus de systèmes. Si tel était le cas, l'équilibre de chacun de ces systèmes serait de nouveau exprimé par une nouvelle équation, mais l'équation $\frac{3}{2}\,(N+N_1)\,(v-b) = \frac{1}{2}\,\Sigma\,m\,V_c^2$ ne subirait aucune modification.

Pour un mélange composé de $n_1 + n_2$ molécules, nous trouverions le viriel de la pression superficielle pour toutes les molécules en remarquant que la contribution à la pression par unité de surface est, pour les deux espèces de molécules, proportionnelle au nombre de ces molécules contenu dans l'unité de volume, donc proportionnelle à n_1 et n_2. Pour les chocs avec une molécule de première espèce la pression superficielle est donc $\frac{n_1}{n_1+n_2}\,(N+N_1)$, et pour les chocs avec les molécules de deuxième espèce $\frac{n_2}{n_1+n_2}\,(N+N_1)$.

Pour la grandeur par laquelle il faut multiplier $\frac{3}{2}\,(N+N_1)$ pour trouver le viriel de la pression agissant sur les surfaces des systèmes mobiles, nous trouvons la même valeur que M. Lorentz: [1])

---

[1]) *Wied. Ann.*, 1881, Bd. XII, Heft 1.

$$b = \frac{{}^2/_3\,\pi\,(\sigma_1{}^3\,n_1{}^2 + \sigma_2{}^3\,n_2{}^2 + 2\,\sigma^3\,n_1\,n_2)}{n_1 + n_2}.$$

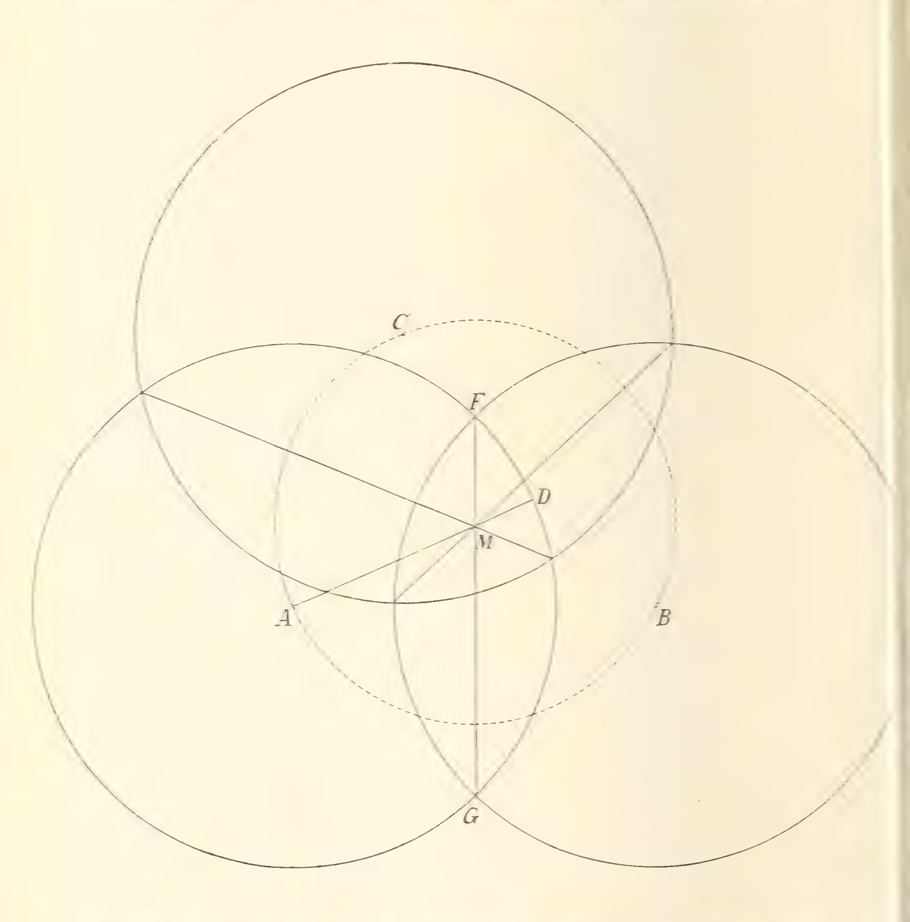
Les considérations précédentes permettent de reconnaître aisément que ce n'est qu'à dilution infinie que la valeur de b est égale à 4 fois le volume des molécules, et que b doit devenir plus petit à mesure que la matière devient plus dense; il n'est même pas difficile de donner, en première approximation, la façon dont b dépend du volume de la matière. Dans la déduction de l'équation (f) le viriel des pressions sur les systèmes mobiles a été trouvé égal à la moitié du viriel d'une pression $N + N_1$, exercée sur autant de surfaces qu'il y a de systèmes, à condition de se figurer ces systèmes comme limités par des sphères de rayon double de celui des systèmes eux mêmes. A ces grandes sphères j'ai donné le nom de „sphères de distance.”

Nous nous figurons ces sphères de distance comme extérieures les unes aux autres, de sorte qu'elles n'ont aucun point de commun. Puisque le volume total de toutes ces sphères est égal à huit fois le volume propre de toutes les molécules, l'hypothèse où toutes ces sphères sont extérieures les unes aux autres n'est certainement admissible que pour autant que le volume soit supérieur à $2b$.

Mais même quand le volume est si grand que, dans l'hypothèse d'une distribution régulière des molécules dans l'espace, les sphères de distance sont extérieures les unes aux autres, une partie d'entre elles s'entrepénétreront cependant en vertu de la parfaite irrégularité de cette distribution. Or, il reste à savoir jusqu'à quel point cette circonstance aura de l'influence sur la valeur du viriel de la pression $N + N_1$ sur les surfaces moléculaires. Si deux molécules sont placées de telle façon que leurs sphères de distance s'entrecoupent, la pression ne s'exerce plus sur la totalité des deux surfaces sphériques, mais sur deux segments sphériques seulement. La pression à l'intérieur de l'espace ainsi limité est la même que si cet espace était separé en deux portions distinctes, mais le viriel de la pression est, pour les deux molécules, égal au double de ${}^3/_2\,(N + N_1)\,(B - S)$, B étant le volume d'une des sphères de distance et S celui du segment découpé dans l'une d'elles par le plan sécant commun. En d'autres termes: au lieu de tenir compte de la sphère de distance entière, nous n'avons à considérer que la portion s'étendant jusqu'au plan sécant commun.

Nous arrivons ainsi au même résultat que celui auquel j'étais arrivé

tantôt (p. 301) par une autre méthode. J'ai même indiqué alors comment on arrivait à une deuxième correction, et bien que le calcul de cette deuxième correction conduise à des intégrations tellement fastidieuses que je ne les ai pas encore menées à bout, je ferai suivre quelques observations sur la manière dont cette correction peut être trouvée.



Soient à un certain moment A, B et C les positions des trois centres des sphères de distance, et M le centre du cercle circonscrit; la seconde correction sera déterminée par le volume de l'espace limité par la surface de la sphère A et les plans FM et AMD.

Posons $AM = x$ et $\angle AMG = C$, et soit R le rayon d'une sphère de distance; alors le volume FMD est égal à

$$I = {}^2/_3\, R^3\, arc\, tg \left[tg\, C \frac{\sqrt{(R^2 - \alpha^2)}}{R} \right] -$$

$$- \alpha \sin C \left(R^2 - \frac{\alpha^2 \sin^2 C}{3} \right) arc\, tg \frac{\sqrt{(R^2 - \alpha^2)}}{\alpha \cos C} +$$

$$+ \frac{\alpha \sin C\, \alpha \cos C \sqrt{(R^2 - \alpha^2)}}{3}.$$

Lorsque C se déplace sur le cercle $A\,B\,C$, dont M est le centre, α et C ne changent pas et I reste donc le même.

Si provisoirement nous ne changeons rien à la distance AB mais que C se déplace de façon quelconque, M se meut le long de la droite FG. Si nous représentons par h la hauteur de M au dessus de AB, I peut être considéré comme fonction de h, si l'on tient compte de ce que $\alpha^2 = h^2 + \frac{r^2}{4}$ (où $r = AB$) et $\sin C = \frac{r}{2\,\alpha}$. Si l'on fait tourner toute la figure autour de AB et que l'on divise tout l'espace, dans lequel C peut être situé, en éléments de volume ΔV, on a à évaluer

$$\int \frac{N}{V}\, I\, \Delta V.$$

I est connu en fonction de h; il faut donc aussi déterminer ΔV en fonction de h. Or, si l'on représente encore par Φ l'angle que CM forme avec FG, l'élément de volume annulaire qui contient C peut être représenté par

$$2\,\pi\, d\Phi\, dh\, (h + \alpha \cos \Phi)^2.$$

Et si nous donnons à Φ toutes les valeurs depuis 0 jusqu'à celle que prend Φ lorsque C est placé sur la sphère de distance A, nous devons prendre le double de l'intégrale.

Vu que la valeur que prend Φ, lorsque C est placé sur la sphère de distance A, est entièrement déterminée par h, nous aurons à intégrer par rapport à h, et à déterminer par conséquent entre quelles limites il faut faire varier h. La limite supérieure est évidemment $\sqrt{\left(R^2 - \frac{r^2}{4}\right)}$; l'inférieure est déterminée par

$$h + \sqrt{\left(h^2 + \frac{r^2}{4}\right)} = \sqrt{\left(R^2 - \frac{r^2}{4}\right)}$$

ou bien

$$h = \frac{R^2 - \frac{r^2}{2}}{2\sqrt{\left(R^2 - \frac{r^2}{4}\right)}}.$$

Cette limite inférieure ne peut toutefois s'abaisser au dessous de $-\sqrt{\left(R^2 - \frac{r^2}{4}\right)}$, ce qui serait le cas si l'on avait $r > R\sqrt{3}$; ce qui fait que l'intégration doit être effectuée en deux temps.

M. VAN LAAR [1]), qui a effectué sur mes conseils ces intégrations particulièrement laborieuses, a trouvé pour le coefficient du deuxième terme correctif, c. à. d. de $\left(\frac{b_\infty}{V}\right)^2$, la valeur 0,0958.

III. SUR LA DÉDUCTION DE L'ÉQUATION D'ÉTAT.

(Discussion avec M. L. BOLTZMANN.)

Les coefficients des termes correctifs de b dans mon équation d'état, calculés par M. BOLTZMANN [2]), ne sont pas les mêmes que ceux auxquels je suis arrivé moi-même. Bien qu'en général je sois d'avis qu'il vaille mieux laisser le développement et l'élargissement graduels de nos idées décider entre deux résultats différents, obtenus par des voies différentes, je ne veux pas refuser à M. BOLTZMANN d'entrer à ce sujet en discussion avec lui, comme il en exprimait le désir dans une communication faite à l'Académie d'Amsterdam [3]), espérant comme lui qu'elle sera profitable à la science.

Je ne puis toutefois me dissimuler les difficultés d'une telle discussion. Les „Vorlesungen" de M. BOLTZMANN forment un tout éminemment logique dans son enchaînement, dont les divers résultats se corroborent

[1]) *Archives du Musée Teyler* (2), 6, 237—284, 1899.

[2]) Vorlesungen über Gastheorie. Leipzig, 1898, II, p. 167.

[3]) Séance du 25 mars 1899, p. 477.

si bien qu'on peut être sûr d'y trouver une solution absolument exacte du problème, tel que M. BOLTZMANN se l'est représenté. Mais cela n'empêche que je sois d'autre part convaincu que ma solution aussi, abstraction faite de quelques points non encore tirés au clair et d'autres de moindre importance, convient exactement au problème tel que moi je me le suis proposé. La question de savoir si dans l'équation (11) [1]) le facteur de $2\,Gb$ doit devenir $1 - \frac{17}{32}\frac{b}{v} + \beta\frac{b^2}{v^2}$, ou bien si β doit être diminué de $\frac{2357}{13440}$, je la laisserai de côté comme étant sans conséquence.

Si donc nos résultats sont si différents, cela doit provenir de ce que nous nous sommes proposé deux problèmes différents, et pour acquérir quelque certitude à ce sujet j'ai considéré d'un peu plus près une des équations de M. BOLTZMANN : [2])

$$\left(v_g - 2\,b + \frac{17}{16}\frac{b^2}{v_g}\right) e^{\frac{4\,hma}{v_g}} = \left(v_f - 2\,b + \frac{17}{16}\frac{b^2}{v_f}\right) e^{\frac{4\,hma}{v_f}},$$

qui exprime l'équilibre entre deux phases (g = gaz, f = flüssig, liquide).

On sait par la thermodynamique que si deux phases d'une même substance sont en équilibre, non seulement p et T mais encore les potentiels thermodynamiques sont les mêmes. L'équation mentionnée de M. BOLTZMANN doit donc être l'expression cinétique de la relation thermodynamique

$$\mu_g = \mu_f$$

ou bien

$$\varepsilon_g - T\eta_g + pv_g = \varepsilon_f - T\eta_f + pv_f.$$

Or, dans une communication antérieure [3]), j'ai déjà donné l'expression cinétique de cette relation. Et en comparant le résultat obtenu alors avec l'équation de M. BOLTZMANN je constate en effet une différence notable dans notre manière de concevoir le problème. En première approximation nos résultats sont les mêmes, à la vérité, mais ils ne sont pas absolument d'accord.

---

[1]) *ibidem*, p. 483.

[2]) Vorlesungen, p. 169.

[3]) Ces *Archives*, (1), 30, p. 137, 1896.

La différence consiste en premier lieu en ceci: d'après M. BOLTZMANN, en évaluant le travail qu'une molécule doit effectuer pour quitter le liquide, on n'a à tenir compte que du travail nécessaire pour vaincre la cohésion, alors que, à mon point de vue, ce travail doit être diminué de ce que j'ai appelé le travail de la pression thermique, — et en second lieu en ce que M. BOLTZMANN diminue le volume spécifique d'une quantité double de celle que l'on doit retrancher à mon avis.

Or, il me semble que, si l'on attribue aux molécules des dimensions réelles, il faut sans aucun doute tenir compte dans les calculs du travail de la pression thermique. Lorsqu'une molécule quitte une phase, elle ne gagne pas seulement une certaine quantité d'énergie potentielle, mais en même temps la quantité de matière d'où s'est échappée la molécule est devenue plus petite, sa surface a diminué, et il a été effectué un travail égal au produit de la pression thermique et du volume que la molécule occupait dans la première phase.

Si d'ailleurs on n'était pas convaincu de ce fait a priori, on en reconnaîtrait l'exactitude en cherchant la signification de l'équation $\mu = \varepsilon - T\eta + pv$.

La grandeur, qui doit être la même pour les deux phases, nous pouvons l'écrire:

$$-\eta + \frac{\varepsilon + pv}{T},$$

ou bien, suivant la notation de M. GIBBS,

$$-\eta + \frac{\chi}{T}$$

où χ est cette fonction que M. GIBBS nomme „heat function for constant pressure". [1])

Pour la comparer avec l'équation de M. BOLTZMANN, nous l'écrirons

$$-\eta + \frac{pv - \varepsilon}{T} + \frac{2\varepsilon}{T} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (V)$$

Si $\varepsilon = -\frac{a}{v}$, $pv - \varepsilon = v\left(p + \frac{a}{v^2}\right)$. La grandeur $p + \frac{a}{v^2}$, somme

[1]) Equilibrium of heterogeneous substances, p. 148.

des pressions externe et moléculaire, nous l'appelons „pression thermique".

Si nous posons $p + \frac{a}{v^2} = r\,T\,F$, sans insister provisoirement sur la forme de F, l'expression précédente devient:

$$-\eta + r\,F v + \frac{2\,\varepsilon}{T} = -\eta + \frac{r\,F\,v\,T + 2\,\varepsilon}{T}.$$

Déjà sous cette forme nous voyons que la grandeur $r\,F\,T\,v$, que nous pouvons considérer comme travail de la pression thermique, a tout à fait la même importance que la grandeur $2\,\varepsilon$.

On le reconnaît d'ailleurs plus clairement encore en posant $F = \frac{1}{v-b}$ et remplaçant $r\frac{v}{v-b}\,T$ par $r\,T + r\,T\frac{b}{v-b}$.

Il est notamment permis de diminuer d'une constante quelconque, ou d'une fonction de la température, la grandeur qui doit être la même pour les deux phases, de sorte que nous écrirons pour cette grandeur

$$-\eta + \frac{r\,T\,F b - \frac{2\,a}{v}}{T}.$$

Si

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{r\,T}{v-b}, \text{ on a } \left(\frac{d\eta}{dv}\right)_T = \frac{r}{v-b}$$

et

$$\eta = r\left\{log\,(v-b) + \int\frac{db}{v-b}\right\}$$

et la grandeur, qui doit être la même pour les deux phases, peut s'écrire sous la forme:

$$log\,(v-b) - \frac{r\,T\left\{F b - \int F\,d b\right\} - \frac{2\,a}{v}}{r\,T}.$$

Dans la communication précitée je suis arrivé à la même forme, en partant de l'idée qu'il existe une pression thermique, chassant la molécule du liquide, mais en partie contrebalancée par l'attraction moléculaire.

La grandeur, qui doit être la même dans les deux phases, peut s'écrire encore

$$\eta - v\frac{\partial \eta}{\partial v} - \frac{2\varepsilon}{T}.$$

Comparant avec l'expression de M. Boltzmann nous remarquons qu'il remplace $\eta - v\frac{\partial \eta}{\partial v}$ par $r\,log\,\{v - 2b$ etc.$\} + C$. Si donc l'expression sous le signe *log* était absolument exacte, M. Boltzmann devrait pouvoir démontrer que l'entropie peut être exactement calculée au moyen de l'équation

$$\eta - v\frac{\partial \eta}{\partial v} = r\,log\,(v - 2b \text{ etc.}).$$

Approximativement cette relation existe en réalité, mais je ne suis pas parvenu à démontrer que ce que M. Boltzmann considère comme entropie satisfait en effet et rigoureusement à cette relation.

Ces considérations ont donc fait que je me suis demandé si le problème. que M. Boltzmann a exactement résolu, n'était pas le suivant: Comment se distribuent un grand nombre de *points matériels* mobiles, soumis à une cohésion conduisant à une pression superficielle $\frac{a}{v^2}$, et qui ne peuvent s'approcher les uns des autres à des distances moindres qu'une certaine grandeur donnée (diamètre moléculaire)? Si ce sont des points matériels, il n'y a plus de travail de la pression thermique et l'équation de M. Boltzmann pourrait, dans ces circonstances, être défendue. Mais nous n'aurons pas résolu ainsi la véritable question, celle de savoir comment se distribuent des molécules étendues.

Et dans ces conditions il n'y a pas à s'étonner que l'identité des conséquences n'existe point dans tous les détails; il est plutôt étonnant que l'identité soit si grande.

Pour une discussion complète il serait évidemment nécessaire de comparer d'autres équations encore de M. Boltzmann avec celles que j'ai déduites moi-même. Alors seulement il serait possible de faire voir clairement la différence principielle de nos considérations. Une pareille comparaison serait déjà à désirer en particulier à propos de la façon dont a été calculée, en première approximation, l'influence des dimen-

sions moléculaires sur la grandeur de la pression [1]. Là encore nos deux résultats ne sont pas absolument d'accord, mais le sont seulement en première approximation.

Et la question s'impose alors si le problème, que M. BOLTZMANN a traité dans ses Vorlesungen, ne pourrait pas être formulé, plus exactement que nous ne venons de le faire, comme suit: Un grand nombre de points matériels se meuvent dans des espaces diminués de huit fois le volume moléculaire; — dans cette manière de concevoir le problème les points matériels se mouvraient dans l'espace extérieur à toutes leurs sphères de distance.

Il est bien remarquable que de cette façon M. BOLTZMANN ait su éviter de trouver une influence sur la pression deux fois trop grande.

En considérant une paroi parfaitement plane et employant cette paroi pour faire disparaître d'un côté les sphères de distance il arrive, en première approximation, au résultat auquel j'étais arrivé de prime abord. Mais l'identité ne va pas plus loin que la première approximation.

Il résulte de ceci que je continue à donner la préférence à la déduction simple et directe de la pression, quoique plus d'une question attende encore une réponse que depuis longtemps déjà j'ai tâché de donner, mais sans la trouver jusqu'ici.

---

[1]) Vorlesungen, pp. 7 et suivv.

MESURE DE L'INDICE DE RÉFRACTION DU PLATINE CHAUFFÉ AU ROUGE

PAR

P. ZEEMAN.

---

1. Pour la théorie du rayonnement des corps incandescents il importe évidemment de savoir quels rayons peuvent encore venir de l'intérieur du corps. A la température ordinaire, du moins si l'angle d'incidence ne dépasse pas une certaine limite (relativement élevée), la reflexion totale ne les en empêchera pas, puisque l'indice de réfraction est relativement faible. Si l'on admet que, à mesure que la température s'élève, l'indice de réfraction augmente aussi dans de fortes proportions, il n'y aura finalement que les rayons formant un petit angle avec la normale à la surface rayonnante qui pourront encore émerger. Les observations de M. KUNDT, [1]) relatives à la dépendance des indices de réfraction de ses prismes métalliques de la température (dans un intervalle de température de 90° environ), permirent à M. KOLAČEK [2]) de conclure, par extrapolation, à la vérité de cette prévision. Cependant les expériences de M. SISSINGH, [3]) qui n'a pu découvrir aucune variabilité des constantes optiques du fer entre 15° et 120°, semblent prouver le contraire, de même que celles de M. DRUDE [4]) qui n'observa pour le platine, placé tantôt dans l'eau chaude, tantôt dans l'eau froide, et pour l'argent et l'or (jusque vers 200°), que de très faibles variations. J'ai maintenant étendu ces recherches au platine chauffé au rouge (800°), et j'ai déterminé le changement des constantes optiques au moyen du compensateur de BABINET.

---

[1]) KUNDT, *Wied. Ann.*, 36, 824, 1889.
[2]) KOLAČEK, *Wied. Ann.*, 39, 236, 1890.
[3]) SISSINGH, ces *Archives*, (1), 20, 45—49, 1886.
[4]) DRUDE, *Wied. Ann.*, 39, 481, 1890.

2. Des données de M. KUNDT il semble résulter que l'indice de réfraction n du platine augmente de 27 % si la température s'élève de 100°. Il résulterait de là que, si l'azimuth principal H reste invariable (7), l'angle principal d'incidence I augmenterait d'environ 2,5° dans le même intervalle. L'appareil dont je me suis servi ne me permettait pas d'observer sous des incidences supérieures à 65°. Pour cette incidence correspond à une augmentation de I de 2,5° une diminution de 9° de la différence de phase Φ entre les deux composantes principales du faisceau réfléchi. Cette différence correspond à son tour à 36 divisions du tambour du compensateur (divisé en 50 parties). D'après les expériences de M. KUNDT on devrait observer, pour chaque élévation de température de 100°, un déplacement de cet ordre de grandeur. A 800° la valeur de n serait ainsi environ 3 fois plus grande qu'à la température ordinaire, ce qui nécessiterait au moins 5,5 révolutions entières du tambour du compensateur.

Inversement, si I restait constant, H diminuerait de 3°,5 pour chaque augmentation de température de 100°, ce qui, à 65° d'incidence, correspondrait à une augmentation de 2°,5 de l'azimuth principal.

Or, avec l'instrument de mesure dont je me suis servi et dans l'hypothèse d'un miroir parfaitement poli, il devait être possible d'observer déjà nettement un changement de phase correspondant à 3,5 divisions du tambour, ou un changement de 0,3° dans l'azimuth rétabli. [1])

3. Les explications suivantes permettront de comprendre les détails de l'expérience. Le *miroir* de platine était la portion moyenne d'une lame de platine laminé, longue d'environ 50 mm., large de 5 mm., et d'un mm. d'épaisseur. Elle avait été traitée au papier à l'émeri, jusqu'au numéro le plus fin (n° 0000). J'avais obtenu ainsi un assez bon miroir, et bien que l'image de la fente du collimateur laissât à désirer, la raie que l'on observait dans le compensateur de BABINET avec une lumière monochromatique était néanmoins suffisamment nette. Cette lame était chauffée par un courant électrique, qui donnait précisément à la portion miroitante la plus haute température.

4. *Installation du miroir.* Sur une plaque de bois j'avais fixé deux tiges en cuivre. Dans l'extrémité supérieure de l'une était pincée une

---

[1]) SISSINGH, *loc. cit.* § 20.

des extrémités de la lame de platine (3); l'autre extrémité de cette lame était pincée dans une pièce en cuivre qui se terminait en cylindre et passait par une ouverture dans la seconde tige. Un ressort, enroulé autour de cette extrémité en cylindre, servait à maintenir tendue la lame de platine aux hautes températures. De cette manière le miroir gardait sa position, ainsi qu'on pouvait s'en convaincre en observant au moyen d'une lunette l'image de la fente du collimateur. La plaque de bois était portée par un statif au-dessus du spectromètre (5). Afin d'éviter que la rigidité des fils conducteurs du courant ne nuisît à la stabilité du miroir, j'ai conduit ces fils jusqu'à deux cuvettes à mercure, d'où partaient aussi les fils attachés aux deux tiges entre lesquelles la lame de platine était tendue.

5. Pour la *méthode d'observation*, l'installation des appareils, la façon d'obtenir une lumière homogène etc., je renvoie à des publications précédentes [1]).

6. Pour déterminer la *température du miroir* je me suis servi de petits cristaux de divers sels, que je déposais sur la lame quand les observations optiques étaient terminées. Je déterminais ainsi les courants nécessaires pour faire fondre ces cristaux, dont j'empruntais le point de fusion aux tables de LANDOLT et BÖRNSTEIN. J'ai constaté ainsi que, pour un courant de 80 ampères, sous l'action duquel le centre de la lame était porté au rouge sans que pourtant la lumière qu'elle émettait nuisît à la netteté de la bande dans le compensateur, la température était de 800°.

7. *Résultats.* J'ai constaté qu'à cette température, et pour une lumière rouge, jaune ou bleue, il n'y a pas changement notable *ni dans la situation ni dans le degré d'obscurité* de la raie du compensateur. Cependant, avec le miroir employé, une rotation de 6 divisions pour le tambour et de moins de 1° pour l'analyseur suffisaient déjà pour donner un changement appréciable; l'influence de la tempé-

---

[1]) SISSINGH, *Arch. Néerl.*, (1), 20, 1, 1886.
ZEEMAN, *Arch. Néerl.*, (1), 27, 252, 1893.

rature est donc inférieure à ces limites. Il résulte de là que, par une élévation de température de 800°, l'indice de réfraction ne subit point une modification comparable à celle que M. KUNDT a déduite de ses expériences sur la lumière transmise (pour une élévation de température de 90° seulement) (2). La précision de mes mesures est, il est vrai, inférieure à celle des mesures (2); mais cela n'a aucune influence sur la conclusion que je viens d'en tirer. Je crois donc qu'il ne serait guère utile d'examiner de plus près quelles sont exactement les limites d'erreur de mon expérience, donc entre quelles limites l'invariabilité de n est démontrée. Le fait est que les grandeurs I et H, donc aussi le coefficient d'absorption ρ et l'indice n, ne varient que fort peu, ce qui n'est pas sans importance pour les théories mentionnées (1). A des températures très élevées nous devons pourtant admettre que ρ et n varient, 1°. parce que, d'après la deuxième loi fondamentale, le corps rayonnant doit absorber la lumière même qu'il émet [1]), 2°. parce que, pour une augmentation suffisante de température, la distance des molécules varie notablement, et cette variation devient même considérable quand le corps passe à l'état liquide.

---

[1]) KOLAČEK, *loc. cit.* p. 248.

UNE EXPÉRIENCE RELATIVE A LA PROPAGATION ANOMALE DES ONDES

PAR

P. ZEEMAN.

---

1. Considérons un faisceau de lumière monochromatique. Soient S et S' deux surfaces d'onde dont la distance, mesurée suivant la normale commune, soit z; si $f(t)$ est l'écart de l'état d'équilibre sur S, l'écart sur S' est représenté dans beaucoup de cas par $f\left(t-\frac{z}{V}\right)$, si du moins on ne tient pas compte d'un facteur d'amplitude, V représentant la vitesse de propagation des ondes lumineuses.

M. Gouy [1]) a découvert que, si une onde passe par un foyer ou une ligne focale, z doit être diminué de $\frac{\lambda}{2}$ resp. $\frac{\lambda}{4}$; une circonstance que l'on a quelquefois exprimée en disant qu'au voisinage d'un foyer les ondes se propagent plus vite (au foyer même avec une vitesse infiniment grande), de sorte qu'elles prennent une avance de phase $\frac{\lambda}{2}$ resp. $\frac{\lambda}{4}$ sur un mouvement se propageant avec la vitesse constante V. C'est ce que M. Gouy a nommé une propagation anomale de perturbations périodiques. M. Gouy a démontré son théorème pour des ondes sonores; pour des ondes lumineuses M. V. A. Julius [2]) en donna l'explication déduite de la théorie de l'élasticité. La preuve expérimentale de son théorème,

---

[1]) Gouy. Sur la propagation anomale des ondes. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (6), 24, 145, 1891.

[2]) V. A. Julius, *Arch. Néerl.*, (1), 28, 226, 1895.

M. GOUY la donna pour des ondes lumineuses en répétant l'expérience des deux miroirs de FRESNEL, à l'aide d'un miroir plan et d'un miroir concave; nous devons à M. JOUBIN [1]) une preuve expérimentale basée sur les anneaux de NEWTON.

Je me propose de décrire ici une disposition qui permet d'observer très nettement la propagation anomale des ondes lumineuses à travers un foyer.

2. Mais avant de décrire mon expérience, je voudrais donner pour des ondes sphériques une courte déduction du théorème de GOUY, fondée sur les principes de la théorie électromagnétique de la lumière, analogue à la façon dont HERTZ a traité le vibrateur électrique.

Ainsi que M. VAN DER WAALS a eu l'obligeance de me le faire remarquer, on se rapproche le plus possible des conditions de notre expérience d'optique en considérant une distribution de la force produite par exemple par la vibration d'un point magnétique double.

Que l'on se figure des lignes de force électrique circulaires dans des plans perpendiculaires à l'axe des y, tandis que les courants magnétiques circulent dans des lamelles en forme de coin, dont l'arête coïncide avec l'axe des y. Soient r la distance d'un point à l'origine des coordonnées et ψ une fonction de y, r, t satisfaisant à l'équation différentielle:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = V^2 \Delta \psi \qquad \ldots\ldots (1)$$

Nous ne considérons que la force électrique R (X, Y, Z).

Le système

$$X = -\frac{\partial \psi}{\partial z}, \quad Y = 0, \quad Z = \frac{\partial \psi}{\partial x} \qquad \ldots\ldots (2)$$

donne alors une solution possible des équations de HERTZ-HEAVISIDE et l'on a

$$R = \sqrt{X^2 + Y^2} = \frac{\sqrt{x^2 + z^2}}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \qquad \ldots\ldots (3)$$

[1]) JOUBIN, *Comptes Rendus*, 115, 932, 1892.

Nous poserons maintenant pour une onde *divergente*

$$\psi = \frac{A}{r}\, sin\,(nt - mr) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

où $n = \frac{2\pi}{T}$ et $m = \frac{2\pi}{\lambda}$.

L'expression (3) satisfait à l'équation (1) dès que $\frac{n}{m} = \frac{\lambda}{T} =$ la vitesse de propagation V.

De (3) il résulte que la force électrique est proportionnelle, d'un côté au sinus de la distance sphérique de l'axe des y au point r, d'un autre côté à $\frac{\partial \psi}{\partial r}$.

La variation de R avec r est donc déterminée par

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = -\frac{A}{r^2} \sqrt{\left(1 + \frac{4\pi^2 r^2}{\pi^2}\right)}\, sin\left(nt - mr + arc\,tg\,\frac{2\pi r}{\lambda}\right) \ldots (5)$$

Pour une onde *convergente* nous aurions

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = -\frac{A}{r^2} \sqrt{\left(1 + \frac{4\pi^2 r^2}{\lambda^2}\right)}\, sin\left(nt + mr - arc\,tg\,\frac{2\pi r}{\lambda}\right) \ldots (6)$$

Si deux points A et B sont placés à des distances r_1 et r_2 de part et d'autre du foyer, leur distance est $r_1 + r_2$ et nous déduisons des équations (5) et (6) que la différence des phases de la force électrique en ces deux points est

$$\left(\frac{2\pi r_1}{\lambda} - arc\,tg\,\frac{2\pi r_1}{\lambda}\right) + \left(\frac{2\pi r_2}{\lambda} - arc\,tg\,\frac{2\pi r_2}{\lambda}\right)$$

accusant ainsi une perte de phase de

$$arc\,tg\,\frac{2\pi r_1}{\lambda} + arc\,tg\,\frac{2\pi r_2}{\lambda}.$$

Déjà pour $r_1 = r_2 = \lambda$ ceci correspond à une différence de phase de presque une demi longueur d'onde.

On pourrait se figurer des surfaces sur lesquelles, pour une valeur déterminée de t, la phase de la force électrique serait constante.

On pourrait alors se demander quelle variation il faudrait donner à r, pour qu'un accroissement dt de t n'entrainât aucun changement de phase; on obtient ainsi $\frac{dr}{dt}$, une grandeur que l'on pourrait appeler la *vitesse de la phase*, et qui en général n'est *pas* égale à V (équation (1)), représentant toujours la vitesse de propagation à la limite de l'ébranlement [1]).

Dans notre cas la vitesse de la phase devient:

$$\frac{dr}{dt} = V\left(1 + \frac{\lambda^2}{4\pi r^2}\right),$$

et cette expression est infiniment grande quand r est infiniment petit par rapport à λ, tandis qu'elle se confond avec V pour des valeurs très grandes de r.

3. Pour donner la preuve expérimentale du changement de phase d'une demi longueur d'onde je me suis servi d'une lentille plan convexe de spath d'Islande, dont l'axe optique est parallèle à la face plane. Une telle lentille présente évidemment deux foyers correspondant l'un aux rayons ordinaires, l'autre aux rayons extraordinaires. Dans la lentille que je me suis fait construire chez MM. Steeg et Reuter, les deux distances focales étaient respectivement de 33 et 44 cm. Le diamètre de la lentille était d'environ 28 mm.

Quand on place une telle lentille entre deux nicols croisés ou parallèles, on observe un système d'anneaux concentriques semblables à ceux de Newton, mais d'origine différente. Ces anneaux sont les plus beaux quand l'axe optique de la lentille fait des angles de 45° avec les sections principales des nicols.

Si l'on fait usage d'un faisceau étendu le système d'anneaux est localisé sur la lentille, mais avec une source lumineuse de très petites dimensions on peut les observer en tout point de l'espace. On ne peut toutefois les observer convenablement que quand la différence de phase

---

[1]) D. P. Moll. Het beginsel van Huygens, Diss. inaug. Utrecht, 1900.

des deux faisceaux émergents est suffisamment petite. Pour ne pas rendre à cet effet la lentille trop mince, j'ai préféré combiner une épaisse lentille avec une plaque de spath d'Islande à faces parallèles, taillée parallèlement à l'axe optique, et dont les sections principales soient tournées de 90° par rapport aux sections correspondantes de la lentille. Par rotation de cette plaque auxiliaire autour d'une des directions principales, on peut obtenir au centre de la lentille telle différence de phase que l'on veut, et rendre ainsi le système d'anneaux aussi net que possible. Suivant l'épaisseur optique de la combinaison ainsi obtenue, le centre du système sera blanc ou noir entre les deux foyers; d'après le théorème de M. Gouy ce centre devra alors être noir ou blanc en dehors des foyers.

Comme source lumineuse je me suis servi d'une fine ouverture éclairée à la lumière Drummond, ou, avec plus de succès encore, à la lumière électrique. La lentille était placée à une distance d'environ 2,5 m. de cette ouverture. La lentille, la plaque auxiliaire, l'analyseur et la loupe (grossissant 8 fois) étaient disposés sur un banc d'optique. A la lumière blanche on observait un grand nombre d'anneaux qui, chose vraiment remarquable, s'observaient encore jusque tout près des foyers.

Il serait facile d'imaginer diverses variantes à cette expérience, par exemple en produisant de la lumière polarisée circulairement au centre de la lentille; mais je crois qu'il est inutile d'y insister.

SUR LA RÈGLE DES PHASES DE GIBBS

PAR

C. H. WIND.

Il se peut [1]) que l'importance de la règle des phases de Gibbs ait parfois été estimée à une trop haute valeur. Il n'en est pas moins vrai que dans sa grande simplicité elle a ouvert un nouveau point de vue pour la conception d'équilibres déjà connus, que souvent à propos de pareils équilibres elle a donné l'exacte signification des phénomènes, et qu'elle a été un guide précieux pour la recherche et l'étude des équilibres en général.

La règle des phases est susceptible d'un énoncé si simple et si général qu'il doit certainement être possible de la déduire de considérations tout à fait générales, en partant de principes très simples. Or, la démonstration qu'en a donnée M. Gibbs lui même [2]) s'appuie sur un théorème spécial, conséquence de la loi de l'entropie, et n'est d'ailleurs ni aussi simple ni aussi claire qu'on le désirerait. Il en est de même dans la Thermodynamique de M. Planck [3]), où la règle des phases apparaît également comme un résultat de calculs assez compliqués.

Dans son remarquable traité de chimie théorique M. Nernst [4]), au contraire, a essayé de donner de la règle une démonstration simple et s'appuyant sur des faits généraux. On ne peut pourtant pas dire que

[1]) W. Nernst, Theoretische Chemie, 2e éd., p. 579, Stuttgart 1898.
[2]) Thermodynamische Studien, p. 115, Leipzig 1892.
[3]) Thermodynamik, p. 169, Leipzig 1897.
[4]) *loc. cit.*, p. 563.

sa tentative ait réussi, puisque à certains endroits son raisonnement manque de logique. La démonstration de M. BANCROFT dans son travail „The Phase Rule" [1]) est à peu près identique à celle de M. NERNST.

C'est pourquoi je ne crois pas inutile de présenter ici une démonstration de la règle exacte et simple et qui à ma connaissance n'a point encore été publiée ailleurs, sauf que le hasard a voulu que dans le volume de la chaleur du „Leerboek der Natuurkunde" de M. BOSSCHA, remanié par M. J. P. KUENEN, il vient de paraître une démonstration de la règle des phases, très rapprochée de la mienne. C'est pourquoi je n'élèverai aucune prétention de priorité quant au contenu essentiel de cette note; mais, comme le livre que je viens de citer n'est pas à la disposition de chacun, et que d'ailleurs mes considérations sont en quelque sorte plus générales et plus étendues, j'ai cru ne pas devoir renoncer à leur publication.

---

§ 1. UN PRINCIPE FONDAMENTAL.

La loi de l'entropie dit qu'en thermodynamique les seuls changements possibles sont ceux qui entrainent une augmentation de l'entropie.

Si donc dans un système, composé d'une ou plusieurs *phases* homogènes, en général complexes, il se passe une réaction (physique ou chimique), on peut dire que l'état du système est tel que par cette réaction l'entropie peut être augmentée. Si dans un état différent du système la même réaction peut avoir lieu en sens inverse, cela prouve que c'est maintenant cette réaction inverse qui peut entrainer une augmentation de l'entropie.

Mais si, dans un état déterminé du système, il y a équilibre par rapport à une réaction, possible en d'autres circonstances, cela veut dire que maintenant la réaction, ni dans un sens ni dans l'autre, ne serait accompagnée d'une augmentation de l'entropie; ce qui revient à dire que l'entropie des produits de la réaction, augmentée du gain d'entropie des corps environnants, en équilibre avec le système, est égal à l'entropie des corps qui disparaissent par la réaction. Et comme ces trois entro-

---

[1]) The Phase Rule, New-York 1897.

pies sont des fonctions de l'état dans lequel se trouvent les corps intervenant dans la réaction, c. à. d. de la température, de la pression et de la composition des phases du système, le théorème que nous venons de déduire de la loi de l'entropie peut s'exprimer comme suit:

Dans un système en équilibre, formé d'un nombre quelconque de phases homogènes complexes, il existe, pour chaque réaction qui deviendrait possible, dans l'un ou l'autre sens, si l'état du système était légèrement modifié, une certaine relation thermodynamique entre les variables déterminant l'état, c. à. d. la température, la pression et les grandeurs qui déterminent la composition des diverses phases.

Voilà le principe d'où nous allons déduire la règle des phases et que nous appelerons notre *principe fondamental.*

Quant aux *relations* dont il est question dans ce principe, la forme particulière qu'elles prennent pour les diverses espèces de réactions imaginables n'entrera pour rien dans notre raisonnement. Il importe d'ailleurs de faire remarquer que toute relation, qui correspond à une réaction pouvant être décomposée en quelques autres, dépendra des relations correspondantes à ces autres, et par là peut être mise hors de considération. Aussi ne seront-ce que des *réactions indépendantes entre elles* que nous aurons en vue dans la suite, quand nous parlerons de *réactions* sans plus.

---

§ 2. Le nombre α des composantes indépendantes d'un système.

Supposons que le système considéré se compose de β phases différentes.

Nous considérerons en particulier une des phases, dont le nombre des composantes soit N. L'état de cette phase sera généralement déterminé par T, p et les rapports des nombres des molécules de différentes espèces, c. à. d. par $2 + (N-1)$ ou $N+1$ variables. Mais, pour chaque réaction imaginable entre les composantes, il doit exister entre ces variables, d'après notre principe fondamental, dans le cas d'équilibre une relation qui nous permet de considérer un de ces rapports moléculaires comme dépendant des autres, ou bien de dire qu'une des composantes est „dépendante" des autres. Le nombre des composantes „indépendantes",

prises dans ce sens, diminue donc d'une unité par chaque réaction imaginable, par rapport à laquelle il y a équilibre.

Soient pour les diverses phases n_1, n_2, ..., n_β les nombres de composantes indépendantes ainsi comprises. Si nous tenons compte des réactions imaginables à l'intérieur de chaque phase, le nombre total des composantes indépendantes dans tout le système sera

$$n_1 + n_2 + \ldots\ldots + n_\beta.$$

Il se peut que parmi les composantes, comprises dans ce nombre, il y en ait qui soient communes à plusieurs phases, et nous supposerons que les composantes considérées comme „dépendantes" dans les phases individuelles aient été choisies de telle manière, que les composantes dites „indépendantes" soient le plus souvent possible les mêmes pour les diverses phases. Soit, dans cette supposition, A le nombre des composantes *différentes* comprises dans les $n_1 + n_2 + \ldots + n_\beta$ composantes indépendantes des diverses phases.

Considérons maintenant une réaction à laquelle pourraient participer des composantes de plusieurs phases différentes entre elles, soit comme corps réagissants, soit comme produits de la réaction. D'après notre principe fondamental il correspond à cette réaction, ou à toute autre réaction analogue que l'on pourrait se figurer, une relation thermodynamique entre les variables des diverses phases; par conséquent cette relation nous permettra de nouveau de considérer comme „dépendante" une des composantes participant à la réaction. De cette manière, si k est le nombre de ces réactions, il nous restera finalement comme *nombre total des composantes indépendantes dans les diverses phases:*

$$n_1 + n_2 + \ldots\ldots + n_\beta - k;$$

et comme *nombre total des différentes composantes indépendantes du système:*

$$A - k,$$

nombre que nous représenterons par α.

D'après ce qui précède on trouve très simplement le nombre α, pour un système quelconque, de la manière suivante:

On compte les différentes composantes (espèces de molécules, atomes ou ions) de toutes les phases du système, et du nombre ainsi obtenu on re-

tranche le nombre des réactions (indépendantes) imaginables entre les diverses composantes d'une même phase ou de phases différentes. Le reste sera le nombre α.

---

§ 3. La démonstration de la règle des phases.

Nous considérons maintenant un système de α composantes, entre lesquelles on ne puisse plus imaginer aucune réaction, c. à. d. composantes „indépendantes”. Elles peuvent être en partie communes à plusieurs phases; supposons que la première composante soit présente dans p' phases. Il nous reste maintenant certaines réactions pour y appliquer notre principe fondamental, réactions dont il n'a pas encore été tenu compte jusqu'ici, parce qu'elles ne s'opèrent pas entre composantes *différentes*: ce sont les passages imaginables des composantes d'une phase dans une autre. Pour la première composante ce sera son passage de la première dans les autres des p' phases où elle est supposée présente. Il est vrai que l'on pourrait imaginer des échanges de cette composante entre d'autres couples de ces p' phases, mais ces échanges pourraient être réalisés par des combinaisons appropriées des échanges déjà considérés, et ne seraient donc pas indépendants de ceux-ci.

A chacun de ces $(p'-1)$ échanges à considérer, par rapport auxquels il y a équilibre dans le système, il correspond, d'après notre principe fondamental, une nouvelle relation déterminée. En tout il y a donc

$$(p'-1)+(p''-1)+\ldots+(p^{(\alpha)}-1)=p'+p''+\ldots+p^{(\alpha)}-\alpha$$

relations de cette espèce.

Or $p'+p''+\ldots\ldots+p^{(\alpha)}$ n'est autre chose que le nombre total des composantes indépendantes dans les diverses phases, et par suite égal à

$$n_1+n_2+\ldots\ldots+n_\beta-k. \qquad (1)$$

Ce dernier nombre (1) peut donc être posé égal à

$$\alpha + \text{le nombre des relations dont il vient d'être question.} \qquad (2)$$

Or ces relations sont des relations thermodynamiques entre les paramètres des diverses phases du système, c. à. d. entre les variables qui

déterminent l'état du système. Ce sont d'ailleurs les *seules* relations thermodynamiques que l'on puisse encore admettre entre ces variables, au reste indépendantes, parce que toutes les autres réactions imaginables dans le système ont déjà été employées pour réduire le nombre des variables. A côté de la température et de la pression il ne figure parmi ces variables indépendantes que les rapports moléculaires des composantes indépendantes dans chaque phase. Le nombre de ces variables est:

$$(n_1 - 1) + (n_2 - 1) + \ldots\ldots + (n_\beta - 1) - k + 2 \text{ ou}$$
$$n_1 + n_2 + \ldots\ldots + n_\beta - k - \beta + 2, \tag{3}$$

d'où se déduit que le nombre (1) peut être mis sous la forme:

$$\beta + \text{le nombre des variables indépendantes} - 2. \tag{4}$$

Les nombres (2) et (4) étant égaux, on peut écrire:

$$\underline{V - R = 2 - (\beta - \alpha),}$$

si l'on représente par *R le nombre des relations thermodynamiques entre les variables indépendantes* et par *V le nombre de ces variables.*

Cette forme est la plus générale et la plus nette sous laquelle il soit possible de mettre la règle de Gibbs; les autres formes s'en déduisent immédiatement.

Je considère comme un avantage de la démonstration que je viens de donner, que je n'ai eu recours à aucune hypothèse, pas même p. ex. à l'hypothèse [1]) que dans l'une au moins des phases du système toutes les composantes soient présentes, soit en quantités finies soit en quantités très petites.

---

§ 4. Applications.

Je donnerai quelques applications qui permettront de faire quelques remarques particulières:

---

[1]) Voir Nernst, Theoretische Chemie, p. 564.

1. Système $Ca\,CO_3$ solide | $Ca\,O$ solide | CO_2 gazeux.

Nombre des composantes 3
Nombre des réactions imaginables 1 : $Ca\,CO_3 \leftrightarrows Ca\,O + CO_2$

$$\alpha = 2$$
$$\beta = 3$$
$$V - R = 1 : \text{équilibre hétérogène parfait.}$$

Les seules variables indépendantes sont T et p.

2. Système : $NH_4\,Cl$ solide | NH_3, $H\,Cl$ gazeux.

Nombre des composantes 3
Nombre des réactions imaginables 1 : $NH_4\,Cl = NH_3 + H\,Cl$

$$\alpha = 2$$
$$\beta = 2$$
$$V - R = 2 : \text{équilibre hétérogène imparfait.}$$

Si les expériences sont prises de telle sorte que dans la vapeur NH_4 et $H\,Cl$ soient présents en quantités équivalentes, il existe encore une relation *non-thermodynamique* entre les variables, notamment celle-ci, que le rapport des nombres de molécules des deux composantes, représenté par $\frac{[NH_3]}{[HCl]}$, est égal à 1.

Si nous représentons par *B le nombre total* des relations thermodynamiques et autres entre les variables qui déterminent l'état du système, on a ici $B = R + 1$, et dans ce cas :

$$V - B = 1 : \text{équilibre hétérogène parfait.}$$

3. Système : H_2O solide | H_2O, KCl, $K\cdot$, Cl' liquide | H_2O gazeux.

Nombre des composantes 4
Nombre des réactions imaginables 1 : $KCl = K\cdot + Cl'$

$$\alpha = 3$$
$$\beta = 3$$
$$V - R = 2 : \text{équilibre hétérogène imparfait?}$$

Parfait, au contraire ! Car en vertu de l'égalité de charge des ions il existe une relation non-thermodynamique $\frac{[K\cdot]}{[Cl']} = 1$.

On a donc de nouveau $B = R + 1$ et $V - B = 1$, c.à.d. que le système de trois phases est encore une fois en équilibre parfait.

4. Système:
H_2O solide | H_2O, H_2SO_4, $H^\cdot$, SO_4'', HSO_4' liquide | H_2O gazeux.

Nombre des composantes 5
Nombre des réactions imaginables 2: $H_2SO_4 = H^\cdot + HSO_4'$
$HSO_4' = H^\cdot + SO_4''$

$$\alpha = 3$$
$$\beta = 3$$
$$B = R + 1, \text{ puisque } [H'SO_4] + 2\,[SO_4''] = [H^\cdot]$$
$$V - B = 1: \text{ équilibre hétérogène parfait.}$$

Si l'on tient compte de l'ionisation possible de l'eau, ce système peut être traité de la façon suivante:

Système:
H_2O solide | H_2O, H_2SO_4, $H^\cdot$, HSO_4', SO_4'', OH' liquide | H_2O gazeux.

Nombre des composantes 6
Nombre des réactions imaginables 3: outre les réactions déjà mentionnées, encore la suivante:
$H_2O = H^\cdot + OH'$

$$\alpha = 3$$
$$\beta = 3$$
$$B = R + 1, \text{ puisque } [HSO_4'] + 2\,[SO_4''] + [OH'] = [H^\cdot]$$
$$V - B = 1: \text{ équilibre hétérogène parfait.}$$

D'ailleurs, si l'on ne veut pas parler d'ionisation, ni des espèces de molécules réellement existantes, — la règle des phases (purement thermodynamique) est du reste indépendante de toute hypothèse moléculaire —, pour ne tenir compte que de cette circonstance que le système s'obtient par la réunion de H_2SO_4 et H_2O, on peut traiter le cas de la façon suivante [1]:

---

[1]) Voir M. PLANCK, *loc. cit.* p. 164.

Système: H, O, S solide | H, O, S liquide | H, O, S gazeux.

Nombre des composantes 3
Nombre des réactions imaginables 0 [1])

$$\alpha = 3$$
$$\beta = 3$$

$B = R + 1$, puisque le nombre des atomes H, introduits par l'eau, est double des atomes O:

$$[H] - 2\,[S] = 2\,\{[O] - 4\,[S]\},$$

relation entre les nombres totaux de molécules du système entier qui peut aisément être changée en une relation entre les proportions moléculaires des phases individuelles.

$V - B = 1$: équilibre hétérogène parfait.

---

[1]) Parmi les réactions imaginables entre les composantes en présence (ici admises) on ne peut en effet pas compter celles du genre

$$2\,H + O = H_2\,O\,,$$

puisqu'on introduirait ainsi une composante qui n'est pas admise d'avance.

L'ÉTAT MOLÉCULAIRE DU DISSOLVANT A-T-IL UNE INFLUENCE SUR LA DIMINUTION DE TENSION DE VAPEUR PRODUITE PAR DES SELS DISSOUS?

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

Le travail de M. Smits [1]), relatif à la diminution de la tension de vapeur de l'eau produite par des sels dissous, m'a fourni l'occasion de rechercher jusqu'à quel point, suivant ma théorie moléculaire des mélanges, [2]) l'état moléculaire du dissolvant peut avoir une influence sur cette diminution de tension de vapeur, en particulier au plus haut degré de dilution. Dans ma théorie je pars de cette hypothèse, que les règles d'équilibre établies par M. W. Gibbs sont absolument exactes; je me base en particulier sur ce théorème que, dans un espace donné et à température déterminée, une quantité donnée de matière se distribue de telle façon que la valeur totale de l'énergie libre est un minimum; et l'exactitude de ce principe doit être regardée comme hors de doute. Dans cette théorie j'admets en outre, pour trouver la valeur de l'énergie libre d'un mélange, l'exactitude de ce que l'on appelle parfois le paradoxe de Gibbs, et qui consiste en ceci, que pour un mélange de substances gazeuses très diluées l'entropie est égale à la somme des entropies que l'on trouverait si chaque gaz remplissait séparément l'espace. C'est là encore un principe dont l'exactitude est indubitable. L'accord de la théorie avec les résultats de l'expérimentation est si bon que, même en ne tenant pas compte de tous les raisonnements qui plaident en faveur de ces principes fondamentaux, le doute sur leur exactitude ne paraît pas permis.

---

[1]) *Arch. Néerl.*, (2), 1, 97, 1897.

[2]) *Arch. Néerl.*, (1), 24, 1, 1890.

Si l'on se figure le dissolvant comme formé de molécules invariables, et de même le corps dissous, le changement de tension de vapeur, à dilution infinie, peut être représenté par

$$-\frac{dp}{p\,dx}=\frac{1}{1-x}$$

ou bien

$$-\frac{1}{p}\frac{dp}{dn}=\frac{1}{N+n}.$$

Dans la première de ces deux équations x représente le nombre des molécules dissoutes sur un nombre total de molécules égal à l'unité. Dans la seconde N est le nombre de molécules du dissolvant et n le nombre des molécules dissoutes, de sorte que

$$x=\frac{n}{N+n} \text{ et } 1-x=\frac{N}{N+n}.$$

Si l'on suppose que le corps dissous soit capable de se scinder en ions, tandis que pour le dissolvant on continue à admettre l'invariabilité des molécules, ma théorie doit recevoir une extension [1]; on trouve alors pour l'abaissement moléculaire de la tension de vapeur une valeur limite double. D'après les observations de M. SMITS, cette valeur 2 du facteur d'ionisation ne serait non seulement pas atteinte, mais à mesure que, à partir d'un certain point, la dilution serait poussée encore plus loin, ce facteur reviendrait, d'une valeur maxima plus petite que deux, de nouveau vers des valeurs plus petites encore.

Voilà pourquoi je me suis posé cette question, si par une extension encore plus grande de ma théorie, en abandonnant pour le dissolvant aussi l'hypothèse de l'invariabilité des molécules, on n'obtiendrait pas une valeur limite différente de 2. Quelques raisonnements a priori rendent pourtant cette conséquence improbable. De différentes manières on peut faire voir que seule la grandeur de la molécule du dissolvant, telle qu'elle existe dans la vapeur, détermine la diminution de tension. J'ai cru néanmoins préférable de déduire directement la valeur de cette diminution, et de faire voir par un exemple quelle est la modification que l'on doit introduire dans la valeur de l'énergie libre d'un mélange, pour

[1] *Arch. Néerl.*, (1), 26, 91, 1892.

tenir compte d'un autre groupement moléculaire. Afin d'éviter des redites inutiles je renverrai pour les notations à ma théorie même. Pour le dissolvant j'admettrai la possibilité, non pas d'une dissociation, mais d'une association. Pour des dissolutions aqueuses le poids moléculaire du dissolvant sera pris égal à 18, conformément à l'état moléculaire de la vapeur.

Considérons donc un mélange de m_1 $(1-x)$ et $m_2 x$ parties en poids des deux substances; les nombres des molécules sont dans la proportion de $1-x$ à x. Par ionisation x se sépare en $x-y$ molécules indivises et $2y$ ions, et $1-x$ en $1-x-2z$ molécules normales du dissolvant et z molécules doubles. Le nombre total des molécules est donc $1+y-z$. Dans la formule pour la pression, fournie par l'équation d'état, a et b aussi bien que le facteur de T seront ainsi modifiés, et nous devrions, outre une équation d'état absolument exacte, connaître exactement aussi ces modifications, pour pouvoir en déduire la diminution de la tension de vapeur à travers toutes les concentrations salines. Cette difficulté disparaît toutefois si nous nous en tenons aux dilutions extrêmes. Dans ma théorie, où j'ai établi les conditions d'équilibre en faisant usage des propriétés de la surface ψ, je me suis exprimé en ces termes: „les propriétés de la surface ψ, que nous avons besoin de connaître pour arriver au but que nous nous proposons d'atteindre, sont, pour $x=0$ et $x=1$, uniquement déterminées par le groupement des molécules et non par la forme de l'équation d'état." Ainsi que je viens de le faire remarquer, la modification introduite dans la valeur de ψ par un groupement moléculaire différent est déterminée par le paradoxe de Gibbs.

La valeur que l'on trouve pour ψ, dans le cas de dissociation du corps dissous en ions et d'association du dissolvant en molécules doubles, ne dépend pas seulement de V et x, mais encore de y et z. On la ramène toutefois à une fonction de V et x seuls au moyen de deux équations que l'on peut établir en se servant du principe du minimum de ψ. A la valeur de x, donnée par les quantités mises en présence, il n'y a évidemment rien à changer. Mais y et z varient jusqu'à ce que

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_{Vxz}=0 \text{ et } \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_{Vxy}=0.$$

Supposons que l'on ait tiré y et z des deux dernières équations et qu'on ait substitué leurs valeurs dans ψ, on obtient alors la surface ψ pour le groupement moléculaire donné.

Puisque pour une valeur donnée de T

$$d\psi = -p\,dV + \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{Vyz} dx + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_{Vxz} dy + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_{Vxy} dz$$

on a

$$\psi = -\int p\,dV + f(x, y, z)$$ [1].

La valeur de $f(x, y, z)$ représente le gain d'entropie par la diffusion des 4 espèces de molécules, multiplié par $-T$.

On trouve donc

$$f(x, y, z) = MRT\,\{(1 - x - 2z)\,log\,(1 - x - 2z) + \\ + z\,log\,z + (x - y)\,log\,(x - y) + 2y\,log\,y\}.$$

La valeur de p peut être représentée par

$$p = MRT\,\frac{1 + y - z}{V - b_{xyz}} - \frac{a_{xyz}}{V^2}$$

et l'équation complète de ψ par

$$\psi = -\int p\,dV + MRT\,\{(1 - x - 2z)\,log\,(1 - x - 2z) + z\,log\,z + \\ + (x - y)\,log\,(x - y) + 2y\,log\,y\} + Ax + By + Cz + D \ldots (1)$$

où A, B, C et D sont des fonctions de T, et peuvent donc être considérées comme constantes dans l'application du principe d'équilibre.

Il faut maintenant que l'on ait en premier lieu

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_{VTxz} = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_{VTxy} = 0.$$

La première de ces équations déterminera le degré de dissociation en ions, la seconde le degré d'association du dissolvant en molécules doubles. Elles ont la forme suivante:

$$-\frac{\partial \int p\,dV}{\partial y_{VTxz}} + MRT\left\{log\,\frac{y^2}{x - y} + 1\right\} + B = 0 \ldots\ldots (2)$$

$$-\frac{\partial \int p\,dV}{\partial z_{VTyx}} + MRT\left\{log\,\frac{z}{(1 - x - 2z)^2} - 1\right\} + C = 0 \ldots (3)$$

---

[1]) *Arch. Néerl.*, (1), 24, 10, 1890.

Les deux dernières équations, qui pourraient être mises sous la forme suivante :

$$\frac{y^2}{x-y} = F_1\,(V, T, x, y, z)$$

et

$$\frac{(1-x-2z)^2}{z} = F_2\,(V, T, x, y, z)$$

pourraient être immédiatement mises sous cette forme, rien que par l'application du principe de l'action de masse.

Supposons que l'on ait éliminé y et z des équations (1), (2) et (3), la première équation (*A*) (*loc. cit.*, p. 15) nous donne alors la valeur de $\frac{dp}{dx}$.

Cette équation est de la forme

$$\left\{ V_2 - V_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)_{pT} \right\} \frac{dp}{dx_1} =$$

$$= (x_2 - x_1) \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1{}^2}_{VT} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1\, \partial V_1}\right)_T^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial V_1{}^2}_{xT}} \right\}$$

mais peut prendre une forme plus simple. Si nous prenons le liquide comme première phase et la vapeur comme deuxième, la signification du facteur de $\frac{dp}{dx_1}$ est la suivante. Ce facteur représente la diminution de volume accompagnant le passage d'une quantité moléculaire $[m_1\,(1-x_2) + m_2\,x_2]$ de la seconde dans la première phase, dans l'hypothèse où cette dernière phase serait présente en si grande quantité, que par ce passage la concentration ne soit modifiée qu'infiniment peu. Nous représenterons par $\Delta_{21}\,V$ cette diminution de volume. Introduisant la fonction $\zeta = \psi + p\,V$, le facteur de $x_2 - x_1$ peut s'écrire $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1{}^2}\right)_{pT}$; à l'aide de ces notations l'équation pour la variation de pression devient

$$\Delta_{21}\,V\left(\frac{dp}{dx_1}\right) = (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1{}^2}\right)_{pT}.$$

Dans le cas particulier de solutions salines aqueuses à basse température, on peut poser $\Delta_{21} V = V_2 = \frac{MRT}{p}$ et $x_2 = 0$. Nous obtenons ainsi

$$\frac{MRT}{p} \frac{dp}{dx_1} = -x_1 \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{pT} \dots\dots\dots\dots\dots (4)$$

et il reste encore à déterminer la valeur de $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{pT}$. Pour effectuer ce calcul il n'est évidemment pas nécessaire d'éliminer y et z à l'aide des équations (2) et (3). Il nous faut toutefois distinguer entre la valeur de $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{pT}$, ainsi qu'on la trouve par cette élimination, et celle qu'on trouverait sans cette élimination. Si nous représentons par $\left(\frac{d^2 \zeta}{dx_1^2}\right)_{pT}$ la grandeur à calculer, nous avons

$$\left(\frac{d\zeta}{dx_1}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1}\right)_{pTyz} + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y_1}\right)_{pTxz} \frac{dy_1}{dx_1} + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial z_1}\right)_{pTyx} \frac{dz_1}{dx_1}.$$

Puisque

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{VT}, \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_{VT} = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial \zeta}{\partial z}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)_{VT} = 0$$

nous trouvons

$$\left(\frac{d\zeta}{dx_1}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1}\right)_{pTyz}.$$

Pour la première dérivée la distinction ne serait donc pas nécessaire; elle l'est au contraire pour la deuxième dérivée, ainsi qu'il résulte des équations suivantes, où nous avons omis tous les indices p et T, pour plus de facilité:

$$\frac{d^2\zeta}{dx^2} = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} \frac{dy}{dx} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial z} \frac{dz}{dx}$$

$$0 = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \frac{dy}{dx} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y \partial z} \frac{dz}{dx}$$

$$0 = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z \partial y} \frac{dy}{dx} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} \frac{dz}{dx}$$

ou bien

$$\frac{d^2\zeta}{dx^2}=\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}-\frac{\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2}\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x\partial z}\right)^2+\frac{\partial^2\zeta}{\partial z^2}\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial y\partial x}\right)^2-2\frac{\partial^2\zeta}{\partial x\partial y}\frac{\partial^2\zeta}{\partial y\partial z}\frac{\partial^2\zeta}{\partial z\partial x}}{\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2}\frac{\partial^2\zeta}{\partial z^2}-\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial y\partial z}\right)^2}$$

et ζ a la forme de l'équation (1) après y avoir ajouté pV.

Nous calculerons une de ces dérivées, par exemple $\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)_{pT}$.

$$\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_{pTyz}=\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{VTyz}=-\left(\frac{\partial\int pdv}{\partial x}\right)_{VTyz}+MRT\log\frac{x-y}{1-x-2z}+A$$

$$\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)_{pTyz}=MRT\left\{\frac{1}{x-y}+\frac{1}{1-x-2z}\right\}+\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Dans la dernière équation j'ai omis un terme que l'on obtiendrait par différentiation de $-\frac{\partial\int pdV}{\partial x}$ par rapport à x. Or, pour trouver la valeur de ce terme nous devrions connaître exactement l'équation d'état et les variations de $\int pdV$, introduites dans cette équation par une modification des valeurs de y et z. Mais si l'on se borne à considérer des valeurs infiniment petites de x, de sorte que $\frac{1}{x-y}$ est infiniment grand, ce terme peut être négligé.

L'équation (4) devient ainsi

$$\frac{dp}{pdx}=\frac{x}{x-\frac{y}{2}}+\frac{x}{1-x+2z},$$

de sorte que, pour des valeurs infiniment petites de x, la valeur du premier membre tend vers $\frac{1}{1-\frac{y}{2x}}$. Et comme de la formule pour la dissociation en ions il suit que alors $\frac{y}{x}=1$, la valeur limite de $\frac{x}{x-\frac{y}{2}}$ est 2.

On ne changerait rien à ce résultat en admettant pour le dissolvant une association plus forte encore qu'à l'état de molécules doubles, p. ex. triples ou multiples. Il se peut toutefois que les calculs précédents

ne soient pas encore décisifs dans le cas où la complexité du dissolvant ne provient pas de veritables combinaisons moléculaires. Mais dans ce cas, aussi longtemps que cette complexité n'est pas nettement définie, elle ne peut évidemment pas être soumise au calcul.

On pourrait néanmoins démontrer alors, que dans tous les cas la valeur limite de ce facteur pour l'abaissement de tension de vapeur doit être la même que celle fournie par l'abaissement du point de congélation; une différence dans ce facteur, trouvé par l'une et l'autre méthode, prouverait donc à l'évidence qu'une au moins des observations est fausse.

Considérons la valeur de ψ, ainsi qu'elle résulte de l'élimination de y et z; nous avons alors, en supposant que T aussi soit variable, une équation déjà trouvée antérieurement: [1])

$$\left\{V_2 - V_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial V}{\partial x_1}\right)_{pT}\right\} dp = \left\{\eta_2 - \eta_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \eta}{\partial x_1}\right)_{pT}\right\} dT$$
$$+ (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{pT} dx_1 .$$

La signification du facteur de dT peut être donnée de la même façon que nous l'avons fait plus haut pour le facteur de dp. L'expression

$$T\left\{\eta_2 - \eta_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \eta}{\partial x_1}\right)_{pT}\right\}$$

exprime notamment la quantité de chaleur mise en liberté par le passage d'une quantité moléculaire de la seconde phase dans la première, supposant encore une fois que cette première phase soit en quantité telle que la concentration varie infiniment peu. Appelant W_{21} cette grandeur, nous pouvons écrire la dernière équation plus simplement:

$$\Delta_{21} V dp = W_{21} \frac{dT}{T} + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{pT} dx_1 \ldots\ldots (5)$$

Si nous employons cette équation en premier lieu pour déterminer la grandeur $\left(\frac{dp}{dx_1}\right)_T$, dans le cas où la première phase est liquide et la deuxième une vapeur où $x_2 = 0$, nous trouvons

$$\Delta_{21} V \left(\frac{dp}{dx_1}\right)_T = - x_1 \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{pT} .$$

[1]) *Arch. Néerl.*, (2), 2, 75, 1898.

Aussi longtemps que le groupement moléculaire dans le liquide n'est pas connu, l'expression $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^{\,2}}\right)_{pT}$ ne peut pas être considérée comme entièrement déterminée.

Si nous employons la même équation que tantôt, en supposant encore une fois que la première phase soit liquide, mais la seconde solide — de la glace, quand il s'agit d'abaissement du point de congélation — où x_2 soit encore nul, nous trouvons

$$\frac{W_{21}}{T}\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_p = x_1 \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^{\,2}}\right)_{pT}$$

La grandeur W_{21}, la chaleur mise en liberté par le passage dans la phase liquide, est alors la chaleur de dissolution de la glace dans la solution, prise en signe contraire. Ici encore, aussi longtemps que le groupement moléculaire dans la phase liquide est inconnu, la formule ne saurait être appliquée par suite de l'indétermination de $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^{\,2}}\right)_{pT}$. Cependant, aussi bien à propos de la diminution de la tension de vapeur que pour l'abaissement du point de congélation, il s'agit de la même grandeur. Et même en supposant qu'il existât quelque différence dans les températures auxquelles $\left(\frac{dp}{dx_1}\right)_T$ et $\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_p$ doivent être déterminés, cette différence s'évanouirait complètement aux dilutions extrêmes et serait dans tous les cas sans importance.

Puisque pour l'état solide la valeur de ψ ne peut pas prendre la forme (1), il faudrait, pour chercher l'équilibre en présence de phases solides, ajouter à la surface ψ du mélange une ligne ψ correspondant au solide, située dans le plan x_2. On trouverait alors les phases coexistantes en menant un plan tangent à la surface ψ et à cette courbe ψ. La circonstance que maintenant le plan tangent roulerait, non sur les deux branches d'une ligne connodale, mais sur une ligne et un plan, ne modifierait pourtant en aucune façon les règles relatives aux variations de p, x et T.

DE LA DÉTERMINATION DU SYSTÈME CRISTALLIN D'UN CRISTAL MICROSCOPIQUE [1])

PAR

J. L. C. SCHROEDER VAN DER KOLK.

En général il est relativement facile de déterminer, au moyen du microscope polarisant, le système cristallin de cristaux même très petits; dans la pratique on peut néanmoins rencontrer des difficultés que je me propose de lever dans cette note.

Une de ces difficultés se rencontre dans la détermination du système d'aiguilles cristallines à extinction droite. Il n'est notamment pas toujours possible de distinguer des aiguilles uniaxes d'autres qui sont biaxes, p. ex. rhombiques. Il y a bien des cas où cette possibilité existe heureusement, mais bien souvent aussi la distinction ne réussit guère.

Alors que les aiguilles tétragonales, rhombiques et parfois monocliniques présentent certainement, en position horizontale, l'extinction droite, il n'en est pas de même dans tous les groupes pour une autre situation.

Il était donc désirable de trouver un dispositif simple, qui permît de faire sortir les aiguilles de leur position horizontale, sans diminuer pour cela la commodité de l'observation. Ce dispositif devra évidemment satisfaire à cette condition, que le changement de position ne fasse point sortir le cristal du milieu du champ et ne modifie pas non plus sa distance de l'objectif.

On satisfait à ces conditions en se servant d'une demi-sphère de verre dont on introduit la convexité dans l'ouverture circulaire de la table du microscope, et dont la face plane sert de nouvelle table pour l'objet.

---

[1]) Traduit de l'allemand: *Zeitschr. f. wiss. mikrosk.*, 12, 188—192, 1895.

Le rayon de cette ouverture circulaire étant d'environ 9 mm., j'ai donné à la demi-sphère un rayon de 15 mm. environ. Cette demi-sphère peut être déplacée n'importe de quelle façon sans que son centre, donc aussi le centre du porte objet, changent de place.

Pour placer le porte objet dans une position parfaitement horizontale, il suffit d'abaisser le tube du microscope et d'appuyer avec précaution l'objectif sur la face plane.

On laisse cristalliser la solution que l'on veut étudier sur un couvre objet très mince, que l'on applique ensuite sur le porte objet par l'intermédiaire d'un peu d'huile ou de baume de Canada. On met ensuite au centre l'aiguille que l'on veut observer, et on la fait coïncider p. ex. avec le fil sagittal du réticule. Au moyen de notre dispositif l'aiguille peut être tournée

1) autour de son axe,
2) autour de l'horizontale normale à son axe,
3) successivement autour des deux,
4) autour d'une verticale, en tournant la table du microscope.

J'en donnerai quelques applications.

I. Distinction entre les lamelles isotropes ou uniaxes pinacoïdales.

On sait que très souvent, dans les cristaux qui se forment sur un couvre objet, l'octaèdre se présente sous la forme d'un hexagone régulier et pourrait ainsi être confondu, en lumière polarisée parallèle, avec une lamelle hexagonale pinacoïdale. La lumière convergente, il est vrai, nous permet de les distinguer, mais seulement quand les lamelles ne sont pas trop minces ou que leur biréfringence n'est pas trop faible.

Or, si l'on incline le porte objet et que l'on fait tourner la table du microscope, on observe des extinctions et des illuminations alternantes, — à condition toutefois qu'on empêche la lumière d'être réfléchie par le cristal, ce que l'on peut éviter p. ex. en se servant de la main comme écran.

D'ailleurs, dans des cas douteux, on peut aussi employer la lamelle de gypse, et on s'en sert chaque fois qu'il s'agit de déterminer le signe optique du cristal. Ce cas n'est toutefois pas fréquent; le suivant a plus d'importance.

II. Distinction d'aiguilles uniaxes et biaxes.

De la manière dont on les observe ordinairement, beaucoup d'aiguilles, de systèmes souvent tout à fait différents, présentent l'extinction droite; ce sont (en position horizontale) les aiguilles tétragonales, hexagonales, rhombiques (du moins si l'axe coïncide, comme d'ordinaire, avec un des axes cristallographiques) et même monocliniques, dont l'axe est perpendiculaire au plan de symétrie. Dans quelques cas tout particuliers il peut en être de même chez toute autre aiguille monoclinique ou triclinique. L'extinction droite sans plus est un critérium peu recommandable. Or mon dispositif permet parfois de faire la distinction. Nous pouvons commencer par faire tourner l'aiguille autour de son axe, tout en lui laissant une position horizontale.

Si maintenant l'extinction de l'aiguille est encore droite, c'est qu'elle appartient à l'un des systèmes tétragonal, hexagonal ou rhombique, ou encore au système monoclinique dans le cas particulier mentionné.

Si au contraire l'extinction devient oblique, elle est positivement monoclinique ou triclinique.

Dans une expérience suivante nous faisons tourner les aiguilles à extinction droite d'abord autour de leur axe, puis autour de leur normale et nous déterminons la nature de l'extinction. Si l'extinction reste droite nous avons affaire à des aiguilles tétragonales ou hexagonales — on sait que la distinction optique de ces deux systèmes est impossible. Mais si l'extinction est oblique, elles appartiennent à l'un des systèmes rhombique ou monoclinique. Nous ferons toutefois remarquer que, si les axes d'élasticité perpendiculaires à l'axe de l'aiguille ne diffèrent entre eux que fort peu, de sorte que l'aiguille se rapproche en quelque sorte d'un cristal uniaxe, l'obliquité de l'extinction peut devenir très faible. Les mêmes difficultés peuvent d'ailleurs se rencontrer avec une extinction oblique immédiate.

Dans quelques cas la plaque de gypse peut être employée avec avantage pour la détermination du système cristallin. Supposons p. ex. que nous ayons à déterminer une aiguille à extinction droite en position horizontale, mais présentant une biréfringence trop peu prononcée pour que le procédé précédent soit applicable. On présupposera un cristal uniaxe et, au moyen de la plaque de gypse, on en déterminera le signe

optique. Supposons qu'il soit négatif. On fait maintenant tourner l'aiguille autour de son axe; dans cette opération il arrive fréquemment que le signe optique de l'aiguille supposée uniaxe devienne positif; dans ces conditions l'aiguille est biaxe et l'axe moyen d'élasticité est parallèle à l'axe de l'aiguille.

III. Distinction des pyroxènes rhombiques et monocliniques.

La demi-sphère peut parfois rendre des services pour l'étude de sections de roches, p. ex. dans la détermination du système des pyroxènes.

En général il n'est pas difficile de distinguer, par voie optique, les deux groupes de pyroxènes, car une forte biréfringence et une extinction oblique indiquent un pyroxène monoclinique, notamment l'augite. Dans les coupes de roches, où l'on ne dispose pas de sections orientées, on ne doit pas perdre de vue qu'à la vérité la biréfringence maxima de l'augite est supérieure à la biréfringence maxima d'un pyroxène rhombique, mais que néanmoins il y a des orientations pour lesquelles la section de l'augite présente une moindre biréfringence qu'une coupe également épaisse d'un pyroxène rhombique, placé dans une position avantageuse.

Mais on ne peut pas toujours se fier à la différence dans la biréfringence; et d'ailleurs, ainsi que nous l'avons fait voir au § II, un pyroxène rhombique ne présente pas nécessairement toujours l'extinction droite.

Dans des roches riches en matières vitreuses, où les aiguilles de pyroxène sont visibles dans toutes leur longueur, il est parfois nécessaire de faire en sorte que les aiguilles soient horizontales, ce que l'on peut atteindre facilement en faisant usage de mon dispositif. Bien souvent on reconnaît alors qu'un pyroxène à extinction primitivement oblique présente maintenant l'extinction droite. Si l'aiguille est réellement rhombique, elle doit conserver cette extinction lors d'une rotation autour de son axe. L'horizontalité de sa position est aisée à contrôler au moyen d'un objectif à fort grossissement.

IV. Détermination de l'obliquité d'extinction des plagioclases.

On sait que dans la détermination de l'obliquité d'extinction des plagioclases dans des coupes de roches, on rencontre plus d'une difficulté. Pour en citer un exemple, les sections à extinction symétrique sont rares.

Une légère rotation autour de la suture de la mâcle rend l'extinction souvent symétrique — on n'est pas certain toutefois de déterminer dans ces conditions l'angle d'extinction maximum. C'est ce qu'une seconde rotation permet toutefois de reconnaître. Dans le cas le plus avantageux, si l'on prend soin de conserver une extinction symétrique, l'angle d'extinction est plus petit dans toute autre position de la section, et l'on peut alors conclure que l'on a observé l'angle maximum. Dans tous les autres cas on obtient ce résultat négatif, qui toutefois n'est pas à dédaigner, que l'angle observé n'est pas un maximum.

En renversant la section (avec le couvre objet au-dessus) on arrive souvent aussi à déterminer la valeur maximale de cet angle.

Il y a bien d'autres cas encore où la demi-sphère de verre peut être employée avantageusement, mais leur considération nous conduirait trop loin, d'une part parce qu'ils ne sont pas très importants, d'autre part parce que à l'occasion on peut facilement trouver soi même la solution du problème; je me contenterai donc de renvoyer à un travail précédent [1]), où l'on peut trouver encore quelques uns de ces cas.

---

[1]) J. L. C. Schroeder van der Kolk, *Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie*, 8, 456, 1891.

LES TENSIONS DE VAPEUR DES MÉLANGES BINAIRES ET TERNAIRES

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

I. L'appareil.

La détermination de la tension et de la composition d'une vapeur présente des difficultés de différentes sortes qu'il s'agit de surmonter. Il faut tout d'abord que l'ébullition soit régulière et que en conséquence la température soit maintenue constante; en second lieu, si l'on a deux ou trois couches liquides, il faut non seulement que l'équilibre entre ces couches ait été atteint, mais encore que cet équilibre soit maintenu pendant la détermination.

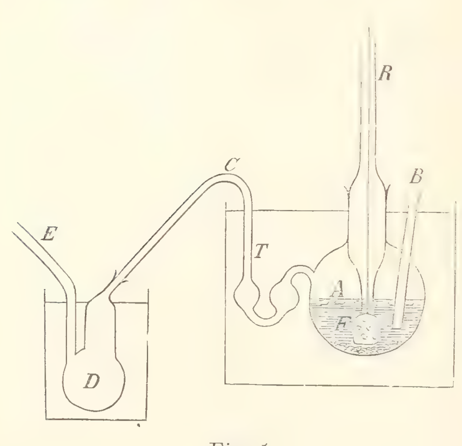


Fig. 1.

Des divers appareils que j'ai employés je ne décrirai qu'un seul.

La solution dont il s'agit de déterminer la tension de vapeur est introduite dans le ballon *A*, contenant en outre quelques menus matériaux comme des perles de verre, des grenats, des rognures de platine à bords tranchants et des morceaux de pierre ponce. Le réfrigérant *R* débouche dans le liquide et présente une ouverture par où la vapeur y pénètre librement. Par ce réfrigérant *R* le ballon *A* est en communication avec un espace

d'environ 20 l. de capacité, où la pression peut être réglée à volonté à l'aide d'une trompe. Pour la détermination de la tension de vapeur à une température déterminée, la température du bain marie était porté à quelques degrés au-dessus de la température voulue, puis on abaissait la pression dans l'espace jusqu'à ce que le liquide en *A* entrait vivement en ébullition; les températures d'ébullition se lisaient sur le thermomètre passant par le tube *B*. Plusieurs essais prouvèrent qu'il est très difficile de maintenir l'équilibre entre les couches liquides, surtout s'il y en a deux, parce que cet équilibre est constamment modifié par les vapeurs qui s'élèvent dans le réfrigérant et retournent à l'état liquide. Pour plus d'un mélange toutefois il suffisait de la vive ébullition produite par les menus matériaux pour bien mélanger les couches. Aussi longtemps qu'on ne se sert ni du tube *T*, ni du petit ballon *D* (nécessaires seulement pour la détermination de la composition de la vapeur), on peut saisir à la main ballon et refrigérant et agiter les couches avec force. Mais, afin d'obtenir en toute circonstance et constamment une agitation efficace des deux couches, j'ai songé à me servir d'un agitateur *F*; après avoir eu mainte difficulté à surmonter j'y suis parvenu de la façon suivante. Le réfrigérant est surmonté d'une cloche en verre, également en communication avec le grand espace vide. Dans cette cloche un petit electromoteur est disposé de telle manière que son axe soit vertical. Cet axe porte une longue tige de verre traversant le réfrigérant et pénétrant jusqu'au fond du ballon, où elle se termine dans l'agitateur. Le courant de quelques éléments anime le moteur d'une rotation rapide, qui se communique à l'agitateur et provoque ainsi un mélange constant des deux couches et du liquide qui découle du réfrigérant.

Pour déterminer la composition de la vapeur j'ai procédé comme suit. Le tube *T* se rattache par une pièce rodée à un petit ballon *D* et communique par un tube *E* avec le même espace vide que le ballon *A*. Les vapeurs venant de *A* ne peuvent arriver toutefois en *D* parce que le tube *T* est fermé par un peu de mercure; mais le petit ballon *D* peut encore être mis en communication avec un autre espace où la pression est un peu plus basse que dans le grand. Dans ces conditions les vapeurs venant de *A* viennent barboter à travers du mercure du tube *T* et arrivent en *D*, où elles se condensent dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin ou de chlorure de calcium. Les vapeurs de *A* distillent donc par le tube *T* vers le ballon *D*; pour interrompre cette distillation, il suffit de mettre *D* en communication avec le grand

espace, et pour la reprendre il faut remettre D en rapport avec le second. Aussi longtemps que le tube T reste dans le bain marie, les vapeurs ne sauraient s'y condenser, puisque la température du bain est toujours supérieure à celle du liquide bouillant. Mais comme dans la portion C, émergeant du bain, la condensation serait possible, il faut que cette portion soit chauffée. Dès qu'une quantité suffisante de vapeur est condensée en D, on enlève D et on analyse le liquide. Dans le système eau-phénol le phénol a été titré par la méthode de M. Koppeschaar; dans le système eau-aniline j'ai employé la même méthode. Par cette méthode, ainsi qu'il résultait de quelques essais d'analyse, j'obtenais 99 à 100 % de la quantité employée d'aniline. Quelques essais préliminaires m'avaient appris que les déterminations de tensions de vapeur n'étaient pas tout à fait exactes, les erreurs pouvant même atteindre quelques mm. de mercure; c'est ainsi qu'en répétant quelques fois la mesure de la tension de vapeur d'un système à trois phases, à la même température, j'ai obtenu des valeurs qui différaient entre elles de quelques millimètres.

II. Eau et phénol.

a). *Le système de trois phases.*

Dans le système eau-phénol trois phases peuvent coexister entre la température de transformation ± 1,5° et la température critique du mélange ± 68°, notamment deux phases liquides et la vapeur. Les compositions des phases liquides qui sont en équilibre l'une avec l'autre ont déjà plusieurs fois été déterminées, p. ex. par MM. Alexejeff [1]) et V. Rothmund [2]); je me suis occupé à présent de la composition de la vapeur. Dans le tableau suivant T représente la température; P est la tension de vapeur du système des trois phases; L_1, L_2 et L_v sont les compositions de ces phases, L_1 et L_2 représentant les phases liquides et

[1]) *Wied. Ann.*, 28, 305, 1886.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 26, 433, 1898.

L_v la phase vapeur. La composition est exprimée en pourcents de phénol.

Tableau 1.

T	P	L_1	L_2	L_v
29,8°	29 mm.	8 %	70 %	5,96 de phénol.
38,2°	48	9,5	67	6,98
42,4°	62	10	66	6,91
50,3°	94	12	63	7,28
56,5°	126	14,5	60	7,83
60,1°	150	17	57	8,06
64,4°	182	22,5	48	8,66.

Dans la fig. 2 la composition des trois phases a été représentée schématiquement; les températures ont été portées sur l'axe horizontal et les teneurs en phénol sur l'axe vertical. Les courbes L_1 et L_2 se rapportent aux deux phases liquides, la courbe L_v à la vapeur. On voit sur la figure que, à mesure que la température s'élève, les compositions des deux couches liquides se rapprochent de plus en plus l'une de l'autre, et deviennent identiques à la température critique ± 68°; la phase critique contient environ 34 % de phénol. La courbe L_v, qui représente la composition de la vapeur en équilibre avec les deux couches liquides, reste toute entière au-dessous de L_1, ce qui veut dire, ainsi qu'on le reconnaît d'ailleurs au tableau 1, que la vapeur contient encore moins de phénol que la couche la plus riche en eau. Supposons maintenant qu'on fasse distiller les deux couches formées d'eau et de phénol à une température constante, p. ex. 56,5°. D'après le tableau précédent l'une des couches contient 14,5 %, l'autre 60 % de phénol, tandis que la vapeur n'en contient que 7,83 %. Pendant la distillation, et aussi longtemps que les deux couches existent simultanément, la pression reste constante et égale à 126 mm., et la vapeur conserve constamment la composition de 7,83 % de phénol. Aussi longtemps qu'il y a encore deux couches, il passe donc une vapeur de composition con-

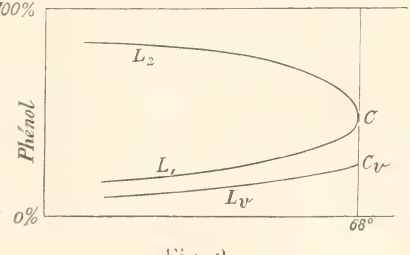


Fig. 2.

stante, dont la teneur en phénol est inférieure à celles des deux couches liquides. Il est d'ailleurs aisé de voir quel résidu restera dans le ballon; comme la composition de la solution la plus riche en eau est comprise entre celles de l'autre couche et de la vapeur, il faut que par la distillation cette solution se partage entre l'autre couche et la vapeur; cette solution disparaît donc graduellement, jusqu'à ce qu'à la fin il ne reste plus qu'une solution homogène, notamment la couche la plus riche en phénol. Si maintenant on pousse plus loin la distillation isothermique, comme il n'y a plus que deux phases en présence, la pression et la composition se modifieront continuellement. J'y reviendrai tantôt.

Dans la fig. 2 je n'ai pas représenté la tension de vapeur; on pourrait le faire en faisant usage d'un troisième axe, perpendiculaire au plan de la fig. 2. Dans ces conditions les courbes L_1, L_2 et L_v ne seraient plus planes, mais des courbes dans l'espace dont les projections sur le plan $p—T$ seraient les mêmes.

Cette projection sur le plan $p—T$ donne la relation entre la température et la pression du système des trois phases. D'après le tableau 1 cette courbe s'élève avec la température.

Dans le système que nous venons de considérer: eau-phénol, la courbe de vapeur L_v est extérieure aux deux courbes de liquide L_1 et L_2. Il n'en est pas nécessairement ainsi; la courbe L_v peut aussi être comprise entre les courbes L_1 et L_2, comme c'est le cas dans le système eau-aniline que je traiterai plus loin.

b). Le système de deux phases.

Si l'on ne tient pas compte des phases solides, un système binaire peut offrir les systèmes suivants de deux phases.

1. deux phases liquides,
2. une liquide et une gazeuse.

Dans le premier cas on peut se demander quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur la composition des deux solutions conjuguées; ce problème a déjà été traité par M. VAN DER LEE [1]), qui a trouvé que par augmentation de pression les deux courbes L_1 et L_2 se déplacent; ce déplacement est toutefois très faible.

---

[1]) Dissertation, Amsterdam, 1898.

Je me suis occupé maintenant du second système, et j'ai cherché la relation entre les compositions du liquide et de la vapeur. On peut procéder de deux façons tout à fait différentes; ou bien on maintient la pression constante et l'on détermine les points d'ébullitions et les compositions des vapeurs en équilibre avec diverses solutions de concentrations connues; ou bien on opère à température fixe et on détermine les pressions et les compositions des diverses vapeurs. J'ai pris la deuxième voie, et j'ai opéré aux températures 56,3°, 75° et 90°. La première température est inférieure à la température critique; deux couches y sont donc encore possibles; mais tel n'est plus le cas aux deux autres températures.

Le tableau suivant contient les déterminations pour 56,3°:

Tableau 2.

Température 56,3°.

N°.	*L*		*V*		*P*
1	0 %	de phénol	0 %	de phénol	125 mm.
2	2,0	„	2,55	„	125 „
3	5,58	„	5,49	„	127 „
4	7,42	„	6,57	„	126,5 „
5	10,88	„	7,42	„	127 „
6	14,5—60	„	7,83	„	126 „
7^i	69,2	„	} 9,88	„	124 „
7^f	76,7	„			122 „
8^i	80,34	„	} 11,98	„	118 „
8^f	88,06	„			102 „

Dans ce tableau *L* représente la composition de la solution, *V* celle de la vapeur; *P* est la tension de vapeur. La détermination n°. 6 se rapporte aux deux couches liquides qui coexistent à 56,3° et dont l'une contient 14,5 %, l'autre 60 % de phénol. La détermination n°. 7 est subdivisée en 7^i et 7^f; 7^i se rapporte à la concentration initiale et 7^f à la concentration finale du liquide. On voit que la différence est de 7,5 %; cela provient de ce que les compositions de la solution et de sa vapeur sont très différentes. La même remarque s'applique au n°. 8.

On voit encore qu'une solution qui contient 5,5 % de phénol émet à 56,3° une vapeur de même composition. Un tel mélange se com-

porte donc comme une substance simple: le destillat et le résidu ont toujours la même composition.

Le tableau suivant donne les déterminations à 75,0°.

Tableau 3.

Température 75°.

N°.	L	V	P
1	0 % de phénol	0 % de phénol	289 mm.
2	2,43 „	3,44 „	293 „
3	4,15 „	5,21 „	293 „
4	7,51 „	7,41 „	294 „
5	16,82 „	9,11 „	294 „
6^i	22,53 „	9,36 „	294 „
6^f	24,18 „		294 „
7^i	44,44 „	9,85 „	294 „
7^f	49,2 „		294 „
8^i	60,47 „	10,43 „	292—293 „
8^f	65,67 „		± 289 „
9^i	76,7 „	12,63 „	280 „
9^f	82,4 „		259 „
10^i	88,06 „	21,37 „	218 „
10^f	91,7 „		177 „

Dans la détermination n°. 4 le liquide et la vapeur ont encore à peu près la même composition. Par interpolation on trouve qu'avec 7,2 % de phénol la composition serait exactement la même. Si donc à 75° on distille une solution contenant moins de 7,2% de phénol, le produit de la distillation est plus riche en phénol que la solution elle même; si l'on part d'une solution contenant plus de 7,2 % du phénol, c'est le contraire qui a lieu.

Le tableau 4 se rapporte à 90°.

Tableau 4.

Température 90°.

N°.	L	V	P
1	0 % de phénol	0 % de phénol	525 mm.
2	2,36 „	3,64 „	528 „
3	7,00 „	7,69 „	531 „

N°.	*L*	*V*	*P*
4	8,29 de phénol	8,30 de phénol	531 mm.
5	9,74 „	8,96 „	530 „
6^i	17,4 „	10,40 „	530 „
6^f	20,4 „		530 „
7^i	33,6 „	10,78 „	530 „
7^f	35,0 „		530 „
8^i	42,2 „	10,87 „	530 „
8^f	44,2 „		530 „
9^i	56,3 „	11,24 „	530 „
9^f	58,0 „		530 „

On voit que la solution qui donne un destillat de même composition contient 8,29 % de phénol.

Les résultats obtenus peuvent être représentés graphiquement par les divers moyens connus.

Dans la fig. 3 la composition de la vapeur a été donnée schématiquement en fonction de celle du liquide. Sur l'axe horizontal nous avons porté les concentrations des solutions, sur l'axe vertical celles des vapeurs. Si dans la figure on mène la droite *AB*, cette droite contient les solutions émettant des vapeurs de même composition. Tout point situé à la droite de *AB* représente une solution dont la vapeur est moins riche en phénol; si le point est à la gauche de *AB*, la vapeur est plus riche en phénol que la solution elle même.

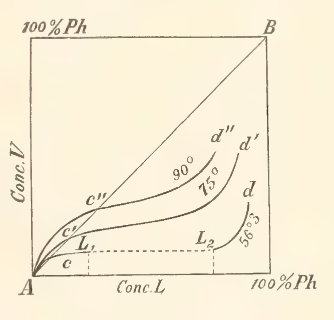


Fig. 3.

Considérons maintenant d'abord la courbe de 56,3°, représentée sur la figure par AcL_1L_2d, et que l'on peut construire à l'aide du tableau 2. Expérimentalement cette courbe se compose de deux branches séparées, AcL_1 et L_2d, dont la dernière doit se terminer en *B*. Théoriquement toutefois ces deux branches ne constituent qu'une courbe continue s'étendant de *A* en *B*. Les deux points L_1 et L_2 donnent les compositions des deux couches liquides, qui coexistent à 56,3°, et de leur commune vapeur. Puisque ces deux couches sont en équilibre avec la même vapeur, la droite L_1L_2 doit être horizontale. Le point *c* correspond à

une solution dont la composition est la même que celle de sa vapeur; elle contient donc environ 5,5 % de phénol.

A mesure que la température s'élève les points L_1 et L_2 se rapprochent de plus en plus; d'après le tableau 1 ils restent toujours à la droite de AB, puisque la vapeur contient toujours moins de phénol que les deux couches. A la température critique du mélange ± 68° ils se confondent en un seul; à une température plus haute encore ces points n'existent plus, comme on le reconnaît d'ailleurs à la forme de la courbe de 75°. Cette courbe $A c' d'$, que l'on construirait avec les données du tableau 3, doit nécessairement se terminer aussi au point B, quand la solution, donc aussi sa vapeur, contient 100 % de phénol; elle n'a toutefois été poursuivie que jusqu'à 91,7 % de phénol.

La courbe relative à 90°, $A c'' d''$ sur la figure, s'obtiendrait à l'aide du tableau 4; elle n'a été poursuivie que jusqu'à 58,0 % de phénol.

Dans la courbe $A c L_1 L_2 d$ nous avons rencontré la portion rectiligne $L_1 L_2$; dans les deux autres courbes cette portion a disparu; néanmoins ces deux courbes restent encore à peu près horizontales sur une assez grande étendue. Prenons p. ex. la courbe $A c' d'$ et le tableau 3 qui s'y rapporte. On voit (n°. 5) qu'une solution qui contient 16,82 % de phénol émet une vapeur à 9,11 % de phénol, et qu'une solution contenant 76,7—82,4 % de phénol (n°. 9) donne un destillat dont la teneur n'est encore que de 12,63 %. Si donc à 75° on distille des solutions aqueuses de phénol, entre de larges limites de concentration de la solution la composition de la vapeur ne se modifie presque pas.

Qu'à des températures peu supérieures à la température critique les courbes expérimentales présentent une allure quasi horizontale est tout simplement une conséquence du fait que la portion horizontale de la courbe $A c L_1 L_2 d$ vient de disparaître.

On peut s'en assurer encore de la manière suivante. Représentons par ζ le potentiel thermodynamique d'une solution contenant x molécules de phénol sur $1-x$ molécules d'eau; représentons de même par ζ_1 le potentiel de la vapeur, qui contient x_1 molécules de phénol sur $1-x_1$ molécules d'eau. Les conditions d'équilibre sont:

$$\zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x} = \zeta_1 - x_1\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \zeta}{\partial x} = \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1}. \tag{1}$$

On déduit de là, à température constante:

$$-x\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}dx+x_1\frac{\partial^2\zeta_1}{\partial x_1{}^2}dx_1=\left[V_1-V-x_1\frac{\partial V_1}{\partial x_1}+x\frac{\partial V}{\partial x}\right]dp,$$

$$\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}dx-\frac{\partial^2\zeta_1}{\partial x_1{}^2}dx_1=\left[\frac{\partial V_1}{\partial x_1}-\frac{\partial V}{\partial x}\right]dp,$$

où V et V_1 sont les volumes des quantités dont nous avons représenté les potentiels par ζ et ζ_1. Il résulte de là que

$$\frac{dx_1}{dx}=\frac{V_1-V+(x-x_1)\frac{\partial V_1}{\partial x_1}}{V_1-V+(x-x_1)\frac{\partial V}{\partial x}}\cdot\frac{\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}}{\frac{\partial^2\zeta_1}{\partial x_1{}^2}}.$$

Comme ζ_1 est le potentiel de la vapeur, $\frac{\partial^2\zeta_1}{\partial x_1{}^2}$ est toujours positif. Considérons maintenant $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}$; si d'abord on laisse varier x de 0 à 1 au-dessous de la température critique, $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}$ est d'abord positif, puis négatif, puis encore positif. A la température critique même $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}$, d'abord positif, passe par 0 pour redevenir positif.

A des températures un peu supérieures à la température critique on conçoit que, pour des valeurs de x comprises entre des limites assez larges, le $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}$ sera encore assez petit, et qu'il en sera de même de $\frac{dx_1}{dx}$. Il faut donc qu'un peu au-dessus de la température critique les courbes restent encore approximativement horizontales sur une certaine étendue.

De la fig. 3 il résulte encore que, si l'on distille une solution aqueuse de phénol à diverses températures, le destillat contient d'autant plus de phénol que la température de distillation est plus élevée; si donc on distille une solution à basse pression, c. à. d. basse température, le destillat contient moins de phénol que quand on opère sous la pression atmosphérique.

Dans la fig. 3 nous n'avons pas représenté la tension de vapeur; elle est représentée dans la fig. 4 de la façon connue; pour éviter de trop

grandes dimensions cette figure n'est que schématique. Sur l'axe horizontal on a porté les compositions de la solution et de la vapeur en pourcents de phénol; sur l'axe vertical les pressions. Considérons d'abord la courbe de 56,3°, que l'on peut construire à l'aide du tableau 2. La courbe amL_1L_2b se rapporte au liquide; la courbe pointillée à la vapeur. Prenons d'abord la courbe du liquide. Le point a donne la tension de vapeur de l'eau pure: 125 mm.; l'addition de phénol élève la tension de vapeur, d'après le tableau 2, d'abord jusqu'à 127 mm. (point m), pour l'abaisser ensuite à 126 mm., où apparaissent les deux couches liquides L_1 et L_2 [Dans la détermination n°. 4 nous avons trouvé 126,5 mm.; cela doit certainement être 127 mm.]. Si l'on ajoute encore plus de phénol, cela n'aura d'autre influence que de faire passer la couche L_1 dans L_2, sans que la tension de vapeur se modifie. Ce n'est qu'après avoir ajouté tant de phénol qu'il ne reste plus qu'une seule couche, que la tension diminuera de nouveau, d'abord lentement, puis plus rapidement, jusqu'à la tension ± 10 mm. de la vapeur du phénol pur.

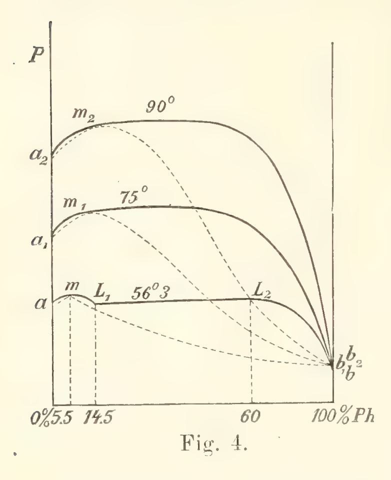


Fig. 4.

La courbe pointillée amb, la courbe de la vapeur, est située toute entière au-dessous de la courbe du liquide, sauf au point m qui correspond à la tension maxima. D'après le tableau 2, la pression est de 127 mm. dans les déterminations 3, 4 et 5; il est donc difficile de déduire de là la position exacte de ce point m. Mais comme en m la vapeur a la même composition que la solution, on déduit aisément des déterminations des compositions que ce point m correspond à une teneur en phénol de ± 5,5 %.

Le point m partage les deux courbes en deux parties qui se comportent de façons différentes par rapport à la distillation. Partons d'une solution aqueuse de phénol à 5,5 % et distillons la à 56,3°. Pendant cette opération la tension de vapeur reste la même; le destillat et le résidu ont la même composition, c. à. d. 5,5 %. Une telle solution ne peut donc pas être séparée par distillation en deux portions de composition différente. Les autres solutions se comportent tout autrement.

Prenons une solution contenant moins de 5,5 % de phénol, représentée

sur la fig. 4 par un point sur am. Si on la distille à 56,3°, la tension de vapeur s'abaisse constamment, bien que faiblement, pendant cette opération, et le destillat contient plus de phénol que le résidu. Par une distillation fractionnée indéfiniment répétée une telle solution peut donc être séparée en eau pure (a) et une solution (m) contenant 5,5 % de phénol.

Si, au contraire, nous prenons une solution avec plus de 5,5 % de phénol, un fractionnement indéfiniment répété la séparera en une autre contenant 5,5 % de phénol, et en phénol pur. Considérons p. ex. une solution aqueuse dont la teneur en phénol est comprise entre 5,5 et 14,5 %. A 56,3° cette solution est homogène et sa tension de vapeur est représentée par un point de la courbe mL_1. Pendant la distillation sa tension de vapeur s'abaisse graduellement; le destillat a maintenant une teneur en phénol inférieure à celle du résidu, dont la proportion de phénol augmente constamment. Au moment où la proportion de phénol dans le résidu atteint 14,5 %, une distillation plus avancée sépare ce résidu en deux couches L_1 et L_2; la couche aqueuse L_1 diminue constamment, tandis que la couche L_2, plus riche en phénol, augmente. Aussi longtemps que ces deux couches existent dans la cornue, la tension de vapeur reste constante, et la composition du destillat ne change pas: 7,83 % de phénol d'après le tableau 2. Si l'on pousse la distillation encore plus loin, jusqu'à ce que la couche liquide L_1 ait complètement disparu, le résidu a une teneur en phénol de plus de 60 % et se concentre de plus en plus.

A des températures supérieures à la température critique du mélange, la portion rectiligne $L_1\ L_2$ de la courbe du liquide $a\,m\,L_1\ L_2\,b$ disparaît et l'on obtient des courbes comme $a_1\,m_1\,b_1$ et $a_2\,m_2\,b_2$, que les tableaux 3 et 4 permettent de construire. Les points m_1 et m_2, où les courbes du liquide et de la vapeur sont tangentes, se déplacent vers des proportions de phénol de plus en plus élevées à mesure que la température augmente.

En considérant les déterminations de tensions de vapeur du tableau 3, on constate un maximum de tension à 294 mm.; mais comme cette tension reste sensiblement 294 mm. pendant que la teneur en phénol de la solution varie de 7,51 % à 49,2 %, la position du point m ne saurait être déduite de ces observations. Toutefois, en faisant usage des compositions des solutions et de leurs vapeurs, on trouve que ce point m_1 correspond à une solution à 7,2 % de phénol.

M. VAN DER LEE [1]) aussi a déterminé pour diverses températures les tensions de vapeur de mélanges d'eau et de phénol; lui aussi a trouvé qu'à 75° la portion $a_1\, m_1\, b_1$ est presque rectiligne sur une grande étendue. Théoriquement cela n'est évidemment pas le cas; mais au point de vue expérimental il en est ainsi parce que les écarts sont inférieurs à la limite d'erreur possible. Pourtant cette allure quasi rectiligne de la courbe du liquide, à des températures peu supérieures à la température critique, ne doit guère nous surprendre. Si nous partons notamment de la formule connue

$$\frac{dP}{dx} = \frac{(x_1 - x)\dfrac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}}{V_1 - V + (x - x_1)\dfrac{\partial V}{\partial x}}$$

que l'on peut déduire des équations (1), nous trouvons que $\frac{dP}{dx}$ doit avoir une très petite valeur, puisque, pour des raisons données plus haut, il en est de même de $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}$ pour des valeurs très différentes de x; cela prouve donc que la courbe du liquide doit présenter une portion presque horizontale.

Il existe évidemment une certaine relation entre la tension de vapeur et la composition de la solution ou de sa vapeur, c. à. d. que si l'une des deux courbes (liquide ou vapeur) est connue, l'autre doit pouvoir s'en déduire. Prenons à cet effet la formule connue de VAN DER WAALS:

$$\frac{dP}{dx_v} = \frac{P\,(x_v - x_l)}{x_v\,(1 - x_v)}.$$

Puisque la courbe x_v, c. à. d. la courbe de vapeur, est connue, on connaît aussi $\frac{dP}{dx_v}$; comme on connaît en outre P et x_v, cette formule permet de calculer x_l. Cette valeur théorique de x_l pourrait être comparée avec la valeur expérimentale, comme M. CUNAEUS [2]) p. ex. l'a fait pour le système: éther et acétone.

---

[1]) Dissertation, Amsterdam, 1898.

[2]) Dissertation, Amsterdam, 1900.

Dans nos expériences la valeur $\frac{dP}{dx_v}$ ne saurait être exactement déduite des observations; c'est pourquoi j'ai opéré de la façon suivante. Comme P, x_v et x_l sont connus, il est possible d'en déduire $\frac{dP}{dx_v}$ à l'aide de la formule. Servons nous à cet effet des déterminations à 75°, c. à. d. du tableau 3, et exprimons tout en molécules-grammes. Pour les déterminations 7, 8, 9 et 10 nous prendrons les moyennes des concentrations et tensions initiales et finales. Nous obtenons ainsi le tableau suivant.

Tableau 5.

Température 75°.

N°.	x_l	x_v	$x_v - x_l$	P	$\frac{dP}{dx_v}$
1	0	0	0	289	
2	0,0047	0,0067	+ 0,0020	293	+ 88
3	0,0082	0,0104	+ 0,0022	293	+ 62
4	0,0153	0,0151	— 0,0002	294	— 3
5	0,0372	0,0188	— 0,0184	294	— 294
6	0,0551	0,0193	— 0,0358	294	— 556
7	0,1446	0,0204	— 0,1242	294	— 1825
8	0,2477	0,0218	— 0,2259	291	— 3083
9	0,4296	0,0269	— 0,4027	270	— 4154
10	0,6322	0,0493	— 0,5829	197	— 2449

A l'aide des valeurs calculées de $\frac{dP}{dx_v}$ du précédent tableau j'ai calculé les valeurs de ΔP pour le passage de l'une à l'autre de deux déterminations consécutives.

Prenons p. ex. pour le passage du n°. 2 au n°. 3 $\frac{dP}{dx_v}$ égal à la moyenne des valeurs qui correspondent à ces déterminations, soit $\frac{88 + 62}{2} = 75$, nous trouvons

$$\Delta P = \frac{dP}{dx_v} \Delta x = 75 \times (0,0104 - 0,0067) = 0,35.$$

Les valeurs ainsi obtenues de $\frac{dP}{dx_v}$ et ΔP sont données au tableau 6 avec les valeurs expérimentales de ΔP.

Tableau 6.

Passage du		$\frac{dP}{dx_v}$	ΔP (calc.)	ΔP (obs.)
n°. 2 au	n°. 3	75	0,3 mm.	0 mm.
3	4	30	0,1	1
4	5	— 149	— 0,5	0
5	6	— 425	— 0,2	0
6	7	— 1190	— 1,3	0
7	8	— 2454	— 3,4	— 3
8	9	— 3618	— 18,5	— 21
9	10	— 3302	— 73,9	— 73

On voit à l'examen de ce tableau que l'accord entre les valeurs observées et calculées de ΔP est satisfaisant; les écarts sont moindres que les erreurs d'observation possibles.

Les deux courbes relatives à 90° peuvent être construites à l'aide du tableau 4; la position du point de contact m_2 s'obtient encore à l'aide des compositions des solutions et de leurs vapeurs, et correspond à une teneur en phénol de 8,3 %.

Les phénomènes qui accompagnent la distillation à 56,3° ont été traités déjà précédemment; les mêmes phénomènes s'observent à 75° et 90°, abstraction faite, bien entendu, de la séparation en deux couches.

Le sort du résidu et de la vapeur dans la distillation ne dépend pas seulement de la composition de la solution que l'on distille, mais aussi de la température à laquelle la distillation a lieu. Dans la figure 4 les points m, m_1 et m_2 correspondent à des teneurs en phénol de 5,5 %, 7,2 % et 8,3 %. Considérons maintenant une solution à 7,2 % de phénol. Si on la distille à 75°, le résidu et le destillat ont même composition, et il ne s'opère pas de séparation. Mais si on la distille à une température inférieure à 75°, 56,3° p. ex. la solution est représentée par un point sur mL_1, et il passe un liquide dont la teneur en phénol est au commencement inférieure à 7,2 %, tandis que le résidu contient de plus en plus de phénol. Enfin, si l'on distille à une température

supérieure à 75°, 90° p. ex., où la solution est représentée par un point sur la courbe du liquide $a_2\, m_2$, le destillat contient au commencement plus de 7,2 % de phénol, et le résidu s'appauvrit constamment en phénol. Ainsi à 75° le résidu ne se modifie pas, à des températures inférieures il devient de plus en plus riche en phénol, et à des températures supérieures il contient une proportion croissante d'eau.

III. Eau et aniline.

Les résultats obtenus avec ce système ne sont pas précis et ne seront considérés que comme orientation. Quand nous aurons discuté les résultats obtenus il sera aisé de voir à quelles difficultés a tenu leur manque de précision.

Les états d'équilibre entre les deux couches liquides seules ont été déterminés par M. Alexejeff. On obtient pour ces deux couches deux courbes L_1 et L_2, comme dans la fig. 2, avec cette différence toutefois que le point C correspond à ± 167°.

Je n'ai pas pu déterminer exactement la position de la courbe L_v; des déterminations il résulte cependant que cette position est toute autre que dans le système eau-phénol; elle n'est notamment pas située comme dans la fig. 2, mais entre les deux courbes L_1 et L_2. Dans le tableau suivant j'ai donné les différentes déterminations de compositions de vapeurs en équilibre avec deux couches liquides. A quelques températures j'en ai donné plus d'une, quatre p. ex. pour 75°; ce sont les résultats de quatre déterminations différentes.

Tableau 7.

Temp.	Composition de la vapeur en % d'aniline.
41°	13,4 %
49,5°	16,66 %
56,3°	15,5 %; 16,96 %
64,5°	17,47 %; 17,51 %
75°	18,2 %; 18,25 %; 18,55 %; 19,3 %
82°	19,75 %
90°	19,15 %; 19,82 %.

On voit qu'entre les différentes déterminations relatives à une même température il existe de grands écarts; je ne crois pas que ces écarts doivent être attribués à des erreurs d'analyse; il me semble plutôt qu'on doit en chercher la cause ailleurs, comme nous le verrons plus loin. Il résulte néanmoins de ces observations que la courbe de vapeur L_v est située entre les deux courbes L_1 et L_2, car au-dessous de 90° L_1 contient toujours moins de 8 % d'aniline, et L_2 toujours plus de 90 %. La composition de la vapeur est donc toujours comprise entre celles des deux couches liquides, de sorte que la vapeur peut s'obtenir par un mélange en proportion déterminée des deux couches.

Aux deux températures 56,3° et 75° j'ai déterminé la composition de la vapeur en équilibre avec des solutions de compositions connues. Je me suis borné toutefois à des solutions qui contenaient moins d'aniline que la couche L_1. Nous verrons dans le tableau suivant que la solution et sa vapeur ont des compositions très différentes; c'est pourquoi j'ai représenté par L_i, L_f et L_m les compositions initiale, finale et moyenne du liquide. Les compositions sont exprimées en pourcents d'aniline.

Tableau 8.

Temp. 56,3°.

L_i	L_f	L_m	V	P
0	0	0	0	125 mm.
2,01	1,72	1,86	6,84	126 mm.
2,67	2,37	2,52	8,84	—
3,9	2,8	3,35	10,51	—
3,48	3,26	3,37	11,19	—
3,73	3,25	3,49	11,58	—
4,04	3,78	3,91	12,82	—
4,04	3,86	3,95	12,1	—
Les compositions		4,27	15,5	—
des deux couches sont		94,5	15,5	—

Les compositions de la solution et de la vapeur sont, comme on voit, très différentes, et la vapeur contient beaucoup plus d'aniline que la solution aqueuse. La même chose s'observe à 75°.

Tableau 9.

L_i	L_f	L_m	V	P
0	0	0	0	289 mm.
1,72	1,04	1,38	5,62	297
3,09	2,67	2,88	10,82	300
3,84	3,08	3,46	12,06	301
3,99	2,98	3,49	12,14	301
4,46	3,90	4,18	13,68	301
5,0	4,2	4,6	14,44	302
5,0	4,4	4,7	14,85	302
5,0	4,7	4,85	15,08	302
Les compositions		5,2	18,2	303
des deux couches sont		94,0	18,2	303

A l'aide des deux tableaux précédents on obtient des courbes comme dans les figg. 3 et 4.

Considérons maintenant la composition de la vapeur comme une fonction de la composition du liquide; nous obtenons alors des courbes comme celle représentée par $A\,c\,L_1\,L_2\,d$ sur la fig. 3. D'après les deux tableaux précédents, aux deux températures considérées le point L_1 est à la gauche de la droite AB; cette droite coupe donc la ligne $L_1\,L_2$.

La courbe AL_1 est donc placée toute entière à la gauche de la droite AB.

Si maintenant nous représentons également les tensions de vapeur sur les figures, nous obtenons des courbes comme dans la fig. 5. Je n'y ai dessiné que les courbes relatives à 75°; la courbe $a\,L_1\,c\,L_2\,b$ avec sa portion rectiligne et horizontale $L_1\,c\,L_2$ se rapporte au liquide, tandis que la courbe pointillée $a\,c\,b$ est la courbe vapeur. Comme on le voit au tableau 9 les deux portions cb et $L_2\,b$ n'ont pas été observées. D'après le tableau 7 j'ai trouvé pour la composition de la vapeur, en équilibre avec les deux couches liquides à 75°, quatre valeurs différentes; au tableau 9 je n'ai mis qu'une seule de ces valeurs: 18,2 %, et je conserverai cette valeur dans les considérations suivantes.

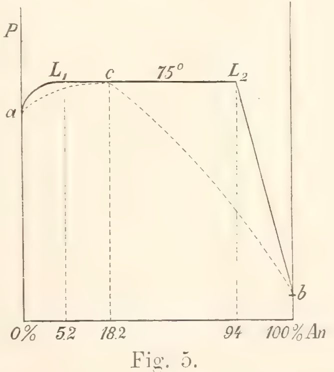


Fig. 5.

A l'examen de la fig. 5 on reconnaît aisément comment se comportera une solution aqueuse d'aniline de composition connue, quand on la distille à température constante, soit à 75°.

Si la solution contient moins de 5,2 % d'aniline, la vapeur contient plus d'aniline que la solution; le résidu devient par conséquent de plus en plus riche en eau et s'appauvrit en aniline. Dans ce système la différence entre la vapeur et la solution est très grande; le résidu change donc rapidement.

Si la solution contient plus de 94 % d'aniline, la vapeur contient moins d'aniline que la solution, et le résidu s'enrichit en aniline. Les liquides contenant plus de 5,2 % et moins de 94 % d'aniline ne restent pas homogènes, mais se séparent en deux couches; leur vapeur contient 18,2 % d'aniline. Dans la figure les deux couches sont représentées par les points L_1 et L_2 et la vapeur par le point c. Si nous prenons des quantités des deux couches L_1 et L_2 dans une proportion telle que le système ainsi obtenu contienne 18,2 % d'aniline, soit donc représenté par le point c, ce système distillera de telle façon que le résidu et le destillat auront toujours la même composition; les deux couches diminuent donc dans le même rapport, déterminé par celui des quantités en présence. Si le système formé par les deux couches L_1 et L_2 a une teneur en aniline moindre que 18,2 %, il est représenté par un point situé entre L_1 et c; aussi longtemps que les deux couches restent en présence, la vapeur contient 18,2 % d'aniline. Bientôt il ne reste plus qu'une couche, L_1, qui, dans une distillation plus avancée, émet une vapeur dont la teneur en aniline s'abaisse constamment, pendant que le résidu aussi s'appauvrit en aniline. Si le système des deux couches L_1 et L_2 contient plus de 18,2 % d'aniline, on reconnaît aisément qu'au bout d'un certain temps il ne reste plus qu'une seule couche L_2, dont la proportion d'aniline augmente si l'on pousse encore plus loin la distillation.

Regardons maintenant d'un peu plus près la distillation des deux couches L_1 et L_2. Aussi longtemps que les deux couches sont en présence, le destillat a une composition constante, représéntée par le point c. Il n'en est toutefois ainsi qu'aussi longtemps que les deux couches sont et restent en équilibre entre elles. Chacune des deux couches émet une vapeur, la même (point c) pour les deux; l'influence de cette évaporation sur les deux couches est toutefois différente. Car, pendant que la couche L_1 s'evapore, sa composition se modifie suivant la courbe L_1a

dans la direction de *a*, pendant que la composition de la vapeur se modifie suivant la courbe *ca* dans la direction de *a*.

Par contre, pendant que la couche L_2 s'évapore, les compositions de L_2 et de sa vapeur changent dans la direction *b*. Si donc les deux couches L_1 et L_2 se sont évaporées pendant quelque temps, il s'est formé deux nouvelles couches, dont l'une L_1' contient moins d'aniline que L_1, et l'autre L_2' plus d'aniline que L_2. Et ces deux nouvelles couches en s'evaporant émettent des vapeurs, dont l'une, celle de L_1', contient moins d'aniline que *c*, et l'autre, celle de L_2', plus d'aniline.

Ces deux nouvelles couches L_1' et L_2' ne sont pas en équilibre l'une avec l'autre; il faut que les deux couches L_1 et L_2 se forment, et à cet effet il faut qu'une partie de L_2' se dissolve dans L_1' et réciproquement. Cette reformation des deux couches peut d'ailleurs s'opérer rapidement ou lentement. Si elle s'opère rapidement, la vapeur aura toujours la composition *c*, ou sera formée par un mélange de deux vapeurs fort peu différentes. Mais si ce processus ne s'effectue que graduellement il n'existera jamais d'équilibre pendant la distillation, et le destillat sera produit par un mélange de deux vapeurs dont l'une contiendra moins, l'autre plus d'aniline que la proportion correspondant au point *c*. Dans ce dernier cas la constitution du destillat dépendra de diverses circonstances, entre autres de la composition de la couche qui s'évapore le plus, de la façon dont la composition de la vapeur varie avec celles des couches, etc. En général le destillat aura donc une composition qui ne sera pas représentée par le point *c*, mais par un autre.

Il me semble que les résultats discordants que j'ai obtenus dans la distillation des deux couches du système eau-aniline (voir tableau 7), sont ainsi suffisamment expliqués. J'ai plus d'une fois pu me convaincre de ce fait que, pendant la distillation, les deux couches L_1 et L_2 ne conservaient pas leur composition, bien que l'ébullition fût vive et l'agitation énergique.

Je m'en suis convaincu de la manière suivante. La distillation achevée, je laissais reposer les deux couches en présence pendant qu'elles se refroidissaient graduellement. Or elles ne se troublaient pas immédiatement; ce n'est que quand la température s'était abaissée de plusieurs degrés que le trouble apparaissait, d'abord dans l'une, puis dans l'autre couche. Il ne restait donc pas les deux couches L_1 et L_2, mais deux autres L_1' et L_2'.

A l'inspection des deux tableaux 8 et 9 on reconnaît que, si la com-

position de la vapeur se modifie rapidement, il n'en est pas de même de la tension. Reprenons la formule de VAN DER WAALS

$$\frac{dP}{dx_v} = \frac{P(x_v - x_l)}{x_v(1 - x_v)}$$

et prenons pour compositions des solutions les moyennes des valeurs données au tableau 9; nous obtenons

Tableau 10.

N°.	x_l	x_v	$x_v - x_l$	P	$\frac{dP}{dx_v}$
1	0	0	0	289	
2	0,0027	0,0112	0,0085	297	230
3	0,0057	0,0229	0,0172	300	307
4	0,0069	0,0259	0,0190	301	226
5	0,0070	0,0260	0,0190	301	225
6	0,0083	0,0285	0,0202	301	218
7	0,0092	0,0316	0,0224	302	219
8	0,0094	0,0326	0,0232	302	220
9	0,0097	0,0332	0,0235	302	220
10	0,0105	0,0413	0,0308	303	233

De là on déduit encore une fois:

Tableau 11.

Passage du		$\frac{dP}{dx_v}$	ΔP (calc.)	ΔP (obs.)
n°. 2 au	n°. 3	268	3,1	3
3	4	266	0,8	1
4	5	225,5	0,0	0
5	6	221,5	0,5	0
6	7	218,5	0,6	1
7	8	219,5	0,2	0
8	9	220	0,1	0
9	10	226,5	1,8	1

On reconnaît encore que l'accord entre les valeurs calculée et observée de ΔP est satisfaisant.

IV. Eau-phénol-aniline.

Dans une communication précédente [1]) j'ai traité des états d'équilibre que présente ce système, notamment de l'équilibre entre deux phases liquides et entre une phase liquide et une phase solide. Dans ce système je n'avais pas tenu compte de la phase vapeur; j'ai déterminé maintenant les compositions de quelques vapeurs. Quelques analyses servant d'épreuve avaient montré que la manière d'opérer suivante donne des résultats à peu près exacts. Un liquide contenant des quantités connues de phénol et d'aniline fut traité avec un fort excès de KOH pour neutraliser tout le phénol. En le distillant ensuite on fait passer toute l'aniline avec la vapeur d'eau. Quelques analyses préliminaires, avec un liquide sans aniline, avaient cependant fait voir qu'il passe aussi quelques mgr. de phénol. Quand toute l'aniline avait passé, je traitais la solution restante par un excès de HCl et je faisais passer le phénol par distillation. Dans le premier destillat je titrai l'aniline, dans l'autre le phénol. Les résultats variaient entre 98 à 99 % des quantités de phénol et d'aniline introduites dans les expériences.

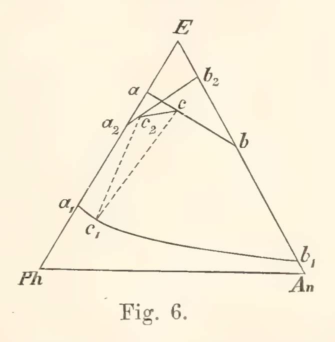


Fig. 6.

Ainsi que nous l'avons vu dans les communications précédentes, les solutions qui peuvent être deux à deux en équilibre à 56°,3 sont données par une courbe binodale, composée de deux parties distinctes. Dans la fig. 6 les deux branches de la courbe binodale sont représentées par $a_1 b_1$ et $a_2 b_2$; elles peuvent être construites à l'aide du tableau suivant:

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 29, 577, 1899; *Arch. Néerl.*, (2), 3, 276, 1900.

Tableau 12.

Température 56,3°.

	Courbe $a_1 b_1$				Courbe $a_2 b_2$		
	% *E.*	% *Ph.*	% *An.*		% *E.*	% *Ph.*	% *An.*
Point a_1	40	60	0	Point a_2	85,5	14,5	0
	26,5	65	8,5		92,5	6,6	0,9
	17,1	62,2	20,7		93,7	4,7	1,6
	15,4	53,3	31,3		94,6	3,4	2,0
	11,1	44,6	44,3		95,0	2,6	2,4
Point b_1	5,5	0	94,5	Point b_2	95,73	0	4,27

Les deux solutions a_1 et a_2 sont conjuguées et ne contiennent toutes deux que de l'eau et du phénol. D'après la détermination 6 du tableau 2, la solution a_1 contient 60 %, a_2 14,5 % de phénol. La vapeur en équilibre avec ces deux couches contient 7,83 % de phénol et est représentée par le point a.

Les deux couches b_1 et b_2, coexistantes à 56,3°, et qui ne contiennent que de l'eau et de l'aniline, contiennent, d'après le tableau 8, l'une 94,5, l'autre 4,27 % d'aniline. La vapeur contient 15,5 % d'aniline et est représentée par b sur la figure.

A chaque solution de la courbe $a_1 b_1$ correspond une solution de la courbe $a_2 b_2$, avec laquelle elle est en équilibre; à ces deux couches correspond aussi une vapeur de composition déterminée. Les compositions de ces trois phases sont données par trois points, dont deux sont situés sur les branches $a_1 b_1$ et $a_2 b_2$, relatives aux couches liquides, et le troisième sur la branche de la vapeur ab.

L'allure de la courbe ab est déterminée par le tableau suivant:

Tableau 13

Température 56,3°.

	% *E.*	% *Ph.*	% *An.*	*P*
Point a	92,17	7,83	0	126
	90,57	6,05	3,38	126
	88,87	4,89	6,24	126
	87,44	3,81	8,75	126
	86,72	2,26	11,02	126
Point b	84,5	0	15,5	126

La position des trois courbes est donc déterminée par les tableaux 12 et 13; on voit en outre que les trois phases a, a_1 et a_2 sont des phases coexistantes, ainsi que les phases b, b_1 et b_2; de plus, nous savons que chaque solution c_1 de la courbe $a_1 b_1$ peut être en équilibre avec une solution c_2 de la courbe $a_2 b_2$, et que ces deux solutions sont alors en équilibre avec une même vapeur c sur $a b$; nous ne savons toutefois pas encore quelles sont les positions relatives de ces points. Je ne me suis pas occupé de ce dernier point, qui exigerait la connaissance de la variation de la tension de vapeur, le long de la ligne binodale; or ces variations sont inférieures aux limites d'erreurs possibles, de sorte qu'il n'était pas possible de reconnaître si la pression augmente de a vers b ou de b vers a, ou bien s'il existe une tension maxima ou minima. Ainsi que je le ferai voir prochainement dans une étude théorique, ces circonstances influent sur les positions relatives des points c, c_1 et c_2; d'ailleurs la variation de la tension de vapeur le long de la ligne binodale est beaucoup plus considérable dans d'autres systèmes, qui se prêteront donc mieux à une vérification de la théorie. Tel sera le cas dans le système eau-phénol-acétone, dont je m'occuperai bientôt.

Leide, Laboratoire de chimie inorganique de l'Université.

RECHERCHES SUR LES PHÉNOMÈNES QUE PRÉSENTENT LES MÉTAUX TRAVERSÉS PAR UN COURANT ÉLECTRIQUE OU CALORIFIQUE DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE

PAR

E. VAN EVERDINGEN Jr.

I.

La dissymétrie du phénomène de Hall dans le bismuth, l'augmentation de la résistance dans un champ magnétique et l'influence de la cristallisation sur ces phénomènes [1]).

Introduction.

§ 1. *Découverte de M.* Hall. En 1879 M. E. H. Hall de Baltimore essaya de trouver une influence permanente d'un aimant sur la distribution d'un courant électrique dans un conducteur. Il doutait en effet de l'exactitude d'une assertion, pourtant très positive, de Maxwell dans son „Treatise on Electricity and Magnetism". Dans ce travail [2])

---

[1]) Ce mémoire donne un aperçu de toutes les recherches qui ont été faites sur ce sujet, au laboratoire de physique de l'Université de Leyde, depuis 1895, d'abord par M. A. Lebret, puis par moi-même. Ces recherches ont déjà été publieés dans les *Versl. d. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, 1895—1900, et dans les *Comm. Phys. Lab. Leiden*, nos 19, 26, 37, 40 et 61; elles ont d'ailleurs fait l'objet de nos deux dissertations (Leyde 1895 et 1897). Au nom de M. Lebret, qui a eu l'obligeance de me permettre de publier ici les résultats de ses expériences, et en mon nom propre je tiens à remercier ici M. le Prof. H. Kamerlingh Onnes, directeur du laboratoire, pour les bons conseils qu'il nous a donnés et l'appui que nous avons toujours trouvé en lui dans le cours de nos travaux.

[2]) Maxwell. A Treatise on Electricity and Magnetism. II, 2e éd., p. 146, 1881.

Maxwell s'exprime notamment en ces termes: „It must be carefully remembered, that the mechanical force which urges a conductor carrying a current across the lines of magnetic force, acts, not on the electric current, but on the conductor which carries it." Puis un peu plus loin: „But if the current itself be free to choose any path through a fixed solid conductor or a network of wires, then, when a constant magnetic force is made to act on the system . . . . . the distribution of the current will be found to be the same as if no magnetic force were in action."

M. Hall pensa d'abord qu'une pareille action consisterait en une augmentation de la résistance dans le champ magnétique, augmentation qui aurait sa cause dans une déviation latérale. Lorsqu'il n'observa aucune action de ce genre, ou tout au plus une action excessivement faible (une variation de résistance de $\frac{1}{150000}$ au maximum) il songea à la possibilité de cette autre, que l'aimant tâcherait de faire dévier le courant, sans y réussir pourtant, ce qui aurait comme conséquence une différence de pression (différence de potentiel) entre les deux côtés du conducteur. Cette considération l'amena à faire l'expérience suivante [1]).

Une très mince lame d'or, découpée en forme de croix, était traversée par un courant suivant la plus longue branche. Deux points de même potentiel, pris sur la courte branche, étaient reliés à travers un galvanomètre. Dès que l'on produisait un champ magnétique avec ses lignes de force perpendiculaires au plan de la lame, on observait une déviation *permanente* du galvanomètre, accusant ainsi une différence de potentiel entre les points ainsi reliés.

Le même phénomène s'observa plus tard dans d'autres métaux encore.

Dans la suite nous donnerons au courant primitif le nom de *courant principal* ou *primaire,* et au nouveau courant le nom de *courant secondaire* ou *courant de* Hall.

La différence de potentiel aux électrodes secondaires change de signe avec la direction du champ et aussi avec celle du courant. Si l'on fixe les électrodes secondaires non plus aux bords de la lame, mais plus près du milieu, on remarque que la différence de potentiel est proportionnelle à la distance des électrodes. Cette circonstance nous donne le droit

---

[1]) *Sill. Journ.*, 19, 200, 1879; *Phil. Mag.*, 9, 225, 1880.

d'envisager le phénomène comme une *rotation des lignes équipotentielles.* Chez certains métaux la rotation a lieu dans le sens des courants d'Ampère qui correspondent au champ magnétique, et est alors appelée positive; chez d'autres, et l'or est du nombre, la rotation est en sens inverse.

§ 2. *Constante de* HALL. M. HALL découvrit [1]) que, si l'on divise la différence de potentiel secondaire, prise par unité de longueur, par le produit de la force magnétique et de la *densité* du courant, ce quotient prend pour chacune des substances étudiées une valeur constante. Pour faciliter le calcul on divise la différence de potentiel totale par le produit de la force magnétique et de l'*intensité* du courant, et on multiplie par l'épaisseur de la plaque. Si l'on représente ces grandeurs respectivement par e, M, I et d, la *constante de* HALL est

$$R = \frac{ed}{MI}, \quad \text{d'où} \quad e = RM\frac{I}{d}.$$

La proportionnalité entre e et $\frac{I}{d}$ a été trouvée vérifiée pour toutes les substances mises à l'épreuve. Dans les métaux fortement magnétiques, comme le fer, le nickel et le cobalt, et les métaux fortement diamagnétiques, comme le bismuth, la proportionnalité entre e et M n'est qu'approchée, de sorte que R doit être une fonction de M.

§ 3. *Dissymétrie.* Chez le bismuth s'observa encore un écart d'un autre genre. M. RIGHI [2]), qui le premier observa l'effet HALL particulièrement grand du bismuth, remarqua qu'en changeant la direction du champ magnétique, le nouvel écart galvanométrique n'avait pas la même grandeur que le premier; il arrivait même que les deux écarts avaient le même signe et ne différaient que par la grandeur. Cet écart, confirmé dans la suite par beaucoup d'autres expérimentateurs encore, est connu sous le nom de *dissymétrie du phénomène de* HALL.

Dans la méthode d'observation suivie par M. RIGHI, cette dissymétrie pouvait être provoquée par l'augmentation de résistance dans le champ

---

[1]) *Sill. Journ.*, 19, 205, 1879.

[2]) *Mem. d. Acc. di Bologna*, 1883—84. *Journ. de Phys.*, (2), 8, 131, 1884.

magnétique, augmentation dont il sera question plus loin; cette augmentation pourrait en effet modifier la distribution du courant et produire ainsi une déviation dans le galvanomètre; cette déviation ne changerait toutefois pas de sens avec le champ magnétique. M. Righi avait admis cette explication pour la dissymétrie observée. Nous verrons d'ailleurs que, dans la plupart des autres méthodes, cette augmentation de résistance peut occasionner une dissymétrie *apparente*; ce n'est que dans le cas où les électrodes secondaires sont placées précisément sur une même ligne équipotentielle que cette dissymétrie apparente n'existe pas. Toutefois, les expériences de M. Lebret ont fait voir que, même pour des électrodes secondaires *parfaitement équipotentielles*, la dissymétrie peut exister, et dans ce cas la dissymétrie doit être considérée comme un phénomène nouveau; en d'autres termes *la vraie dissymétrie est un phénomène inhérent à la matière.*

§ 4. *L'augmentation de la résistance dans le champ magnétique.*

Cette augmentation a été démontrée pour la première fois par M. W. Thomson [1]) dans le fer et le nickel, et plus tard dans diverses autres substances.

Tout comme l'effet Hall ce phénomène est particulièrement prononcé chez le bismuth. Divers expérimentateurs se sont successivement occupé de cette augmentation de résistance. Les déterminations les plus précises ont été exécutées par M. Henderson [2]).

Dans *des champs magnétiques différents*, ces observations, et celles de la plupart des autres expérimentateurs, prouvent que pour des champs de faible intensité l'augmentation est à peu près proportionnelle au carré de la force magnétique, tandis que pour des champs très intenses elle est presque proportionnelle à la force même. J'ai reconnu que les observations de M. Henderson peuvent être représentées, d'une manière très satisfaisante, par la formule

$$100\,\frac{\Delta r}{r} = \frac{C_2\,M^2}{1 + C_1\sqrt{M^2}} \quad ^{3)}$$

---

[1]) Math. and Phys. Papers, 2, 307, 1884.

[2]) *Wied. Ann.*, 53, 912, 1894.

[3]) *Versl. d. Kon. Ak. v. Wet. te Amsterdam*, 25 mars 1899, p, 485; *Comm. Phys. Lab. Leiden*, n°. 48, 4, 1899.

que j'ai fréquemment appliquée dans mes propres recherches. Si l'on exprime M en unités 1000 C. G. S., les observations de M. HENDERSON donnent, à 18° C., $C_1 = 0{,}2847$ et $C_2 = 1{,}798$. Dans un champ de 38000 unités C. G. S. et à cette température l'augmentation était de 233,4 %.

En observant l'augmentation de la résistance *à diverses températures* M. HENDERSON trouva qu'à de basses températures elle est plus considérable qu'à des températures élevées. Cela résulte surtout des recherches de MM. FLEMING et DEWAR [1]), qui mirent du reste en lumière la grande influence d'impuretés, même en petite quantité, sur les propriétés électriques de ce métal. C'est ainsi que deux échantillons de bismuth, purifié avec soin, accusèrent un minimum de résistance vers — 80° C., et qu'un autre échantillon offrait un minimum vers 0° et un maximum vers — 200°, tandis que du bismuth préparé par voie électrolytique par MM. HARTMANN et BRAUN montrait une diminution constante de la résistance, de même grandeur que chez la plupart des autres métaux purs, et telle que si la diminution restait constante jusqu'au zéro absolu, la résistance serait presque nulle en ce point. Quant à l'augmentation magnétique de la résistance dans ce bismuth électrolytique, l'abaissement de température a sur cette augmentation une influence telle qu'à une certaine température la résistance dans le champ atteint un minimum, et augmente rapidement à des températures plus basses encore, comme on le reconnaît au tableau suivant.

Température	Champ magnétique.			
	0	2450	5500	14200
+ 19°	$116{,}2.10^3$	123,5	132	187
— 79°	78,3	105,0	158	284
— 185°	41,0	186,0	419	1750
— 203°	34,3	283,5		

[1]) Voir p. ex. *Proc. Roy. Soc.*, 60, 73 et 425, 1896.

Dans un champ magnétique de 21800 unités C. G. S. et à — 185° la résistance était déjà de 6190, soit 150 fois aussi grande qu'en dehors du champ.

Dans mes propres recherches les plus récentes sur ce sujet [1]), j'ai pu reconnaître que la formule précédente s'applique encore aux plus basses températures.

§ 5. *Autres phénomènes connexes dans le champ magnétique.* Dans la suite nous reviendrons souvent sur des perturbations ou des difficultés produites par d'autres phénomènes encore, que le bismuth présente dans un champ magnétique. C'est pourquoi je donnerai un rapide examen de ces phénomènes. [2])

A. *Phénomènes accompagnant un courant électrique dans un champ magnétique.* Outre l'effet Hall et l'augmentation de résistance dont nous venons de parler, il y a encore un troisième phénomène du même genre. M. von Ettingshausen [3]) observa aux deux électrodes secondaires, dans le champ magnétique, une différence de température, qu'il appela *différence de température galvanomagnétique.* Le signe de cette différence change avec la direction du courant principal, auquel elle est du reste proportionnelle. Si l'on change le sens du champ magnétique on observe toutefois une forte dissymétrie. Si l'on admet que le phénomène change de signe avec la direction de l'aimantation et que la portion non réversible provient d'actions perturbatrices, on trouve que l'effet thermique galvanomagnétique est à peu près proportionnel à la force magnétique. Cette différence de température ne se produit pas brusquement au moment de la formation du champ: dans tous les cas observés elle augmentait d'abord rapidement, puis plus lentement, et ce n'était qu'au bout d'une minute environ qu'elle atteignait sa valeur maxima.

B. *Phénomènes qui accompagnent un courant calorifique dans un champ magnétique.*

1. Une *différence de température transversale,* que l'on peut considérer comme la conséquence d'une rotation des isothermes dans le champ

---

[1]) *Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam*, 30 juin 1900, pp. 181—199; *Comm. Phys. Lab. Leiden* n°. 58.

[2]) Pour de plus amples détails voir l'aperçu donné par M. Lebret dans sa dissertation (Leyde 1895) p. 43.

[3]) *Wied. Ann.*, 31, 737, 1887.

magnétique et comme l'analogue de l'effet HALL, a été découverte par M. LEDUC [1]), dont les observations ont été confirmées par des expériences de MM. RIGHI [2]) et VON ETTINGSHAUSEN [3]). Cette rotation change de signe avec le champ magnétique. J'ai été le premier [4]) à publier des expériences relatives à sa dépendance des intensités du courant calorifique et du champ magnétique; la rotation est à peu près proportionnelle à l'intensité du courant calorifique et, dans un champ magnétique d'intensité croissante, elle semble augmenter à peu près suivant la même loi que le phénomène de HALL.

2. M. LEDUC [5]) découvrit en outre que dans le bismuth soumis à un champ magnétique la *conductibilité calorifique est diminuée* tout comme la conductibilité électrique; ce fait aussi a été confirmé par MM. RIGHI et VON ETTINGSHAUSEN, mais la forme de la relation de l'intensité du phénomène avec celle de la force magnétique n'a pas encore été exactement déterminée; seules mes expériences [6]) prouvent que cette forme doit présenter beaucoup d'analogie avec celle que l'on trouve pour la conductibilité électrique.

3. MM. VON ETTINGSHAUSEN et NERNST [7]) ont trouvé que dans un champ magnétique il se produit une différence de potentiel dans une direction perpendiculaire à la direction d'un courant calorifique; c'est ce qu'ils appellent *l'effet thermomagnétique transversal*. Cette différence de potentiel change de signe avec la chute de température et avec le champ magnétique, et les expériences ont appris qu'elle est sensiblement proportionnelle à ces deux facteurs. Dans des observations plus récentes, j'ai pourtant observé [8]), et M. YAMAGUCHI [9]) est d'accord avec moi, que la relation entre cet effet et la force magnétique est parfois

---

[1]) *Comptes rendus*, 104, 1784, 1887.

[2]) *Atti d. Acc. d. Lincei* (4), 3^{II}, 6, 1887.

[3]) *Wied. Ann.*, 33, 135, 1888.

[4]) *Versl. d. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam*, 25 juin 1898, p. 101; *Comm. Phys. Lab. Leiden*, n°. 42, p. 12.

[5]) *Comptes rendus*, 104, 1783, 1887.

[6]) *Versl. d. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam*, 25 mars 1899, p. 494; *Comm. Phys. Lab. Leiden*, n°. 48, p. 16.

[7]) *Wied. Ann.*, 29, 343, 1886.

[8]) *Versl. Kon. Akad.*, 25 juin 1898, p. 100; *Comm.*, n°. 42, p. 10.

[9]) *Ann. d. Phys.*, 1, 214, 1900.

moins simple; c'est ce qu'apprennent aussi les observations de M. LLOYD [1]).

4. MM. VON ETTINGSHAUSEN et NERNST ont encore découvert, dans un champ magnétique, une différence de potentiel *dans la direction* du courant calorifique, donc un *effet thermomagnétique longitudinal* qui, dans leurs expériences, était environ proportionnel à la chute de température et au carré de la force magnétique. Elle ne change pas de sens avec cette force.

Ce phénomène peut être considéré comme une modification du pouvoir thermoélectrique du bismuth dans un champ magnétique.

Dans mes expériences [2]) j'ai trouvé une proportionnalité assez rigoureuse entre cet effet et l'augmentation de résistance dans une même plaque de bismuth électrolytique, pour des valeurs différentes de la force magnétique; cela signifie que pour des champs très intenses la relation entre cet effet et la force magnétique est autre que dans les expériences de MM. VON ETTINGSHAUSEN et NERNST.

D'après des expériences récemment publiées de M. LOWNDS [3]), cette proportionnalité n'existe plus à des températures très basses, et le signe du phénomène peut même changer.

§ 6. *Plan de ce mémoire.* Dans les chapitres suivants je traiterai successivement les questions suivantes: 1°. comment est il possible de mesurer l'effet HALL dans le bismuth indépendamment de toute perturbation? 2°. dans ces expériences pures reste-t-il encore quelque dissymétrie? 3°. si oui, peut on établir une relation entre cette dissymétrie et d'autres propriétés, p. ex. cristallographiques, du métal, et de quelle nature est cette relation? Dans l'examen de ces questions nous rencontrerons des particularités nouvelles de l'effet HALL même, et ces particularités nous nous en servirons dans un dernier chapitre pour expliquer quelques irrégularités qui peuvent se présenter même dans une méthode d'observation pure.

---

[1]) Thesis for the doctorate, Philadelphie, 1900.

[2]) *Versl. Kon. Akad.*, 25 mars 1899, p. 495; *Comm.* n°. 48, p. 17.

[3]) *Verh. Deutsche Phys. Ges.*, 3, 3, 1901.

CHAPITRE Ier.

MÉTHODE D'OBSERVATION ET DE CALCUL.

A. Phénomène de HALL.

§ 1. *Méthodes antérieures.*

a) Méthode de HALL. *Forme primitive.* Un galvanomètre sensible est relié à deux points, situés sur une même ligne équipotentielle et sur les longs côtés d'une plaque de métal, traversée dans le sens de la longueur par un courant d'intensité connue. On observe la déviation permanente que prend ce galvanomètre par le renversement du champ magnétique, et l'on considère la moitié de cette déviation comme l'écart que produirait un champ magnétique dans l'une ou l'autre direction. Connaissant maintenant la constante du galvanomètre, la résistance dans le circuit secondaire et celle de la plaque entre les deux électrodes secondaires, les intensités du champ magnétique et du courant primaire, enfin l'épaisseur de la plaque il est possible de calculer la constante R. Le plus souvent la résistance de la plaque est négligeable par rapport à celle du circuit secondaire. Il va de soi que l'on doit éventuellement tenir compte d'une influence directe de l'aimant sur le galvanomètre.

Pour rendre parfaitement équipotentielles les électrodes secondaires, M. HALL rognait les bras des plaques en croix dont il se servait. M. SHELFORD BIDWELL [1]) se servait d'une pince mobile qu'il déplaçait jusqu'à ne plus observer aucune déviation dans un champ nul.

Afin d'éviter des courants induits, surtout nuisibles quand ils sont produits par un champ qui s'affaiblit lentement, M. BIDWELL s'est servi d'un circuit secondaire à deux branches. Ce circuit peut être installé de telle façon que les courants induits, produits séparément dans les deux branches, se contrebalancent.

Forme modifiée. MM. VON ETTINGSHAUSEN et NERNST [2]), qui ont également appliqué la méthode de HALL, ne se sont guère occupés d'obtenir une équipotentialité parfaite, mais rendaient nulle la déviation

---

[1]) *Phil. Mag.*, 17, 249, 1884.
[2]) *Wien. Sitz. Ber.*, 94, II, 572, 1887.

en dehors du champ, soit par une dérivation d'un courant provenant d'un élément DANIELL, soit, comme l'a proposé M. BOLTZMANN, par une dérivation du courant primaire, obtenue en reliant un point du circuit secondaire avec un point du circuit primaire, par l'intermédiaire d'une grande résistance. M. LEBRET a donné à ce courant dérivé le nom de *courant latéral*. Nous verrons plus tard que les deux procédés peuvent conduire à une dissymétrie apparente du phénomène de HALL.

b. Méthode de LEDUC [1]). Elle a beaucoup d'analogie avec celle de HALL, mais M. LEDUC se sert de l'électromètre capillaire de LIPPMANN pour mesurer directement la différence de potentiel secondaire.

c. Méthode de RIGHI [2]). Elle consiste en ceci que, dans une plaque de forme quelconque, on laisse entrer le courant en un point quelconque, et qu'on le laisse sortir par deux points situés sur une même ligne équipotentielle. Les deux courants ainsi obtenus traversent un galvanomètre différentiel qui, du moins si les deux bobines ont la même résistance, n'accuse aucune déviation. Si maintenant on produit un champ magnétique, il se produit une différence de potentiel entre les deux points où le courant primaire quitte la plaque, et l'on observe une déviation dans le galvanomètre.

Au lieu de choisir des points de sortie parfaitement équipotentiels on peut aussi annuler l'écart du galvanomètre en augmentant la résistance de l'une ou l'autre des deux bobines.

En imaginant sa méthode, M. RIGHI avait surtout en vue de rendre possibles les observations pour des substances qu'il n'est pas possible d'obtenir sous forme de plaques régulières. Mais, d'après un théorème de M. BOLTZMANN [3]), même pour l'application de la méthode de HALL, une forme regulière de la plaque n'est pas nécessaire, à condition que les électrodes se terminent autant que possible en pointe. M. VON ETTINGSHAUSEN a prouvé par le calcul que la méthode de M. RIGHI ne donne à peu près que la moitié de la différence de potentiel que l'on trouverait par la méthode de HALL, et ses expé-

---

[1]) La lumière électrique, 29, 232, 1888.

[2]) *Atti d. Acc. dei Lincei*, 1883; *Journ. d. Phys.*, 2, 512, 1883; 3, 127, 1884.

[3]) *Wien. Sitz. Ber.*, 94, II, 653, 1887.

riences [1]) sur des plaques rectangulaires ont pleinement confirmé ce résultat.

§ 2. *Méthode de compensation* ou *Méthode de* LEBRET.

Principe. Les méthodes précédentes ont un inconvénient commun, qui consiste en ce que l'on doit observer une déviation permanente, et l'on doit donc attendre jusqu'à ce qu'elle soit devenue constante. Nous verrons dans la suite qu'entretemps se produisent des courants thermo-électriques et d'autres perturbations, qui rendent impossible l'observation de l'effet HALL pur. De plus, au moment de l'observation, on doit connaître aussi bien l'intensité du courant primaire que la sensibilité de l'instrument de mesure.

Ces inconvénients n'existent pas dans la méthode que M. LEBRET et moi-même nous avons appliquée dans toutes nos mesures du phénomène de HALL. Le principe de cette méthode se reconnaît à la fig. 1. Le courant, fourni par l'élément E, traverse successivement la plaque P et la faible résistance R, consistant en 4 fils parallèles de rhéotane. Le courant de HALL, formé entre les deux électrodes secondaires 2, traverse une des bobines d'un galvanomètre différentiel; un courant dérivé, pris aux extrémités de la résistance R, traverse l'autre bobine, et la résistance de cette derivation est réglée de telle façon que les deux courants dans le galvanomètre différentiel se compensent, c. à. d. que le galvanomètre n'accuse aucune déviation. Pour faire cette observation il suffit de fermer un moment le circuit primaire; l'observation est donc instantanée D'ailleurs la sensibilité du galvanomètre n'intervient pas dans le calcul, et elle peut être rendue beaucoup plus grande qu'on ne pourrait le

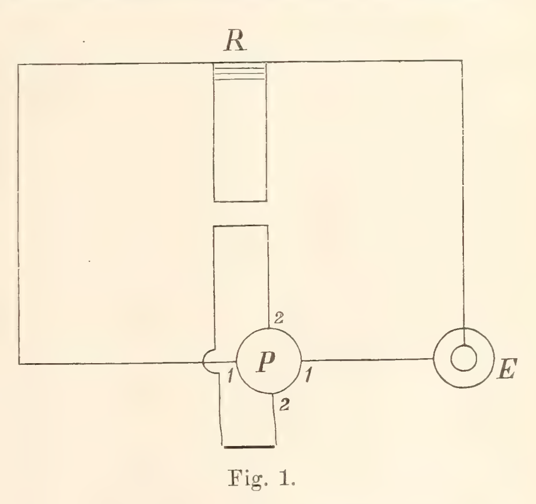


Fig. 1.

[1]) ibidem p. 808.

faire s'il s'agissait de mesurer les déviations. Si la compensation a été obtenue pour un courant d'intensité déterminée, elle le sera aussi pour tous les courants primaires, puisque le courant de compensation ainsi que le courant de HALL sont proportionnels à l'intensité du courant primaire. Voilà du reste pourquoi, dans le calcul du coefficient de HALL R par cette méthode, on n'a pas besoin de connaître l'intensité du courant primaire, et des variations éventuelles de l'intensité de ce courant, pendant l'expérience, sont sans influence sur le résultat.

Dissymétrie apparente par augmentation de la résistance. Si les électrodes secondaires ne sont pas fixées sur une même ligne équipotentielle, on peut y remédier dans la méthode de M LEBRET de la même manière que dans les méthodes employées par d'autres expérimentateurs. Nous avons déjà fait observer que ce procédé introduit des causes d'erreurs, pouvant produire une dissymétrie apparente. Dans le cas où l'on se sert d'un courant latéral, ainsi que M. LEBRET aussi l'a fait maintes fois, on le reconnaît par les considérations suivantes.

En premier lieu nous avons souvent remarqué, surtout à des températures élevées, qu'après avoir convenablement choisi la résistance de la dérivation avant une expérience, le galvanomètre accusait après l'expérience, même dans un champ nul, un courant secondaire au moment de la fermeture du courant principal. Lorsque ce courant secondaire est assez intense l'observation doit être entièrement rejetée, puisqu'une modification continue du courant dérivé entraine une erreur sur la valeur moyenne du courant de HALL, aussi bien que sur la valeur de la dissymétrie, et cette erreur ne peut pas être évaluée.

Mais, même quand avant et après l'expérience le courant dérivé a une intensité convenable, on n'est pas encore certain que les courants secondaires observés proviennent uniquement du phénomène de HALL avec sa dissymétrie.

C'est ce que l'on reconnaît le mieux en considérant une plaque idéale où n'existe pas d'effet HALL, mais seulement une augmentation de la résistance dans le champ magnétique. L'expérience est représentée schématiquement fig. 2. Supposons que le courant primaire traverse la plaque dans le sens AB, que les électrodes secondaires C et D soient reliées à travers le galvanomètre G, et que EF représente la dérivation. Si la résistance de cette dérivation a été choisie de telle manière que le galvanomètre n'offre aucune déviation au moment de la fermeture du courant primaire, les points C et E sont équipotentiels. La portion du

courant primaire qui circule en dehors de la ligne de courant AD passe ensuite par DEF.

Or, nous pouvons comparer cette installation à un pont de WHEATSTONE, dont les quatre résistances sont ADE, ACD, $CDBF$ et EF.

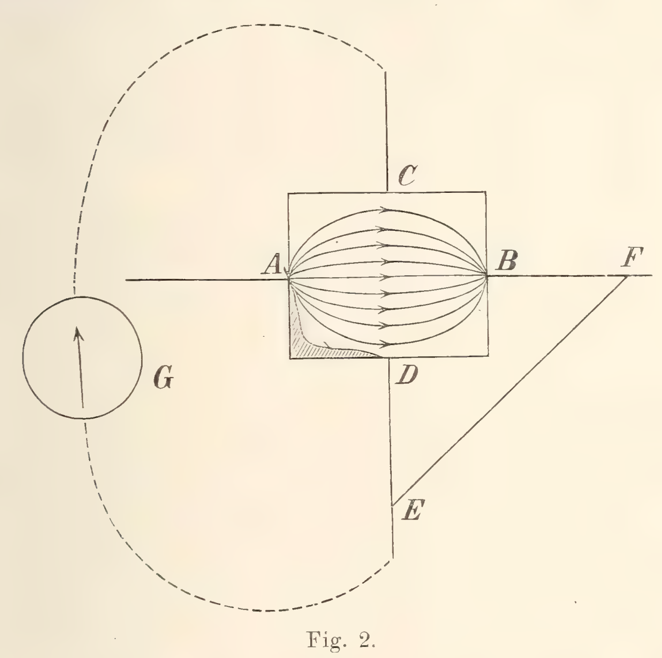


Fig. 2.

Du moment que la plaque vient dans un champ magnétique, la résistance du bismuth augmente et ce n'est que dans le cas où les quatre résistances resteraient proportionnelles que la fermeture du courant n'occasionnerait pas de déviation du galvanomètre. Mais, comme les résistances DE, EF et BF ne changent pas, une telle proportionnalité est très peu probable, et l'on observera certainement un courant secondaire produit, ni par l'effet HALL, ni par dissymétrie. Ce courant secondaire, ne changeant pas de direction avec le champ magnétique, doit donc produire une dissymétrie du phénomène de HALL, ou modifier la dissymétrie déjà existante. Cette perturbation n'a toutefois pas d'influence sur l'effet HALL moyen.

Correction pour l'augmentation de résistance dans la méthode de compensation pure. Dans quelques cas M. LEBRET a mesuré le courant secondaire en dehors du champ (que nous représenterons dans la suite

par C_0), de la même façon que le courant de HALL, c. à. d. par la méthode de compensation. Même alors l'augmentation de résistance donne encore une erreur, mais cette erreur peut maintenant être evaluée quand on connaît l'augmentation. Supposons en effet que la résistance augmente de p %; alors toutes les différences de potentiel qui, dans la plaque, dépendent de cette résistance, en particulier la différence de potentiel entre les électrodes secondaires, augmentent de p %. On doit donc augmenter C_0 de p % pour obtenir le courant secondaire qui se produirait dans le champ magnétique, s'il n'existait ni effet HALL, ni anisotropie de résistance dans la plaque [1]).

Si l'on prend pour C_0 la moyenne des valeurs obtenues avant et après l'observation de l'effet HALL, le premier inconvénient est levé.

C'est sous cette forme que la méthode de compensation a été appliquée dans toutes mes mesures.

§ 3. *Réglage des observations.*

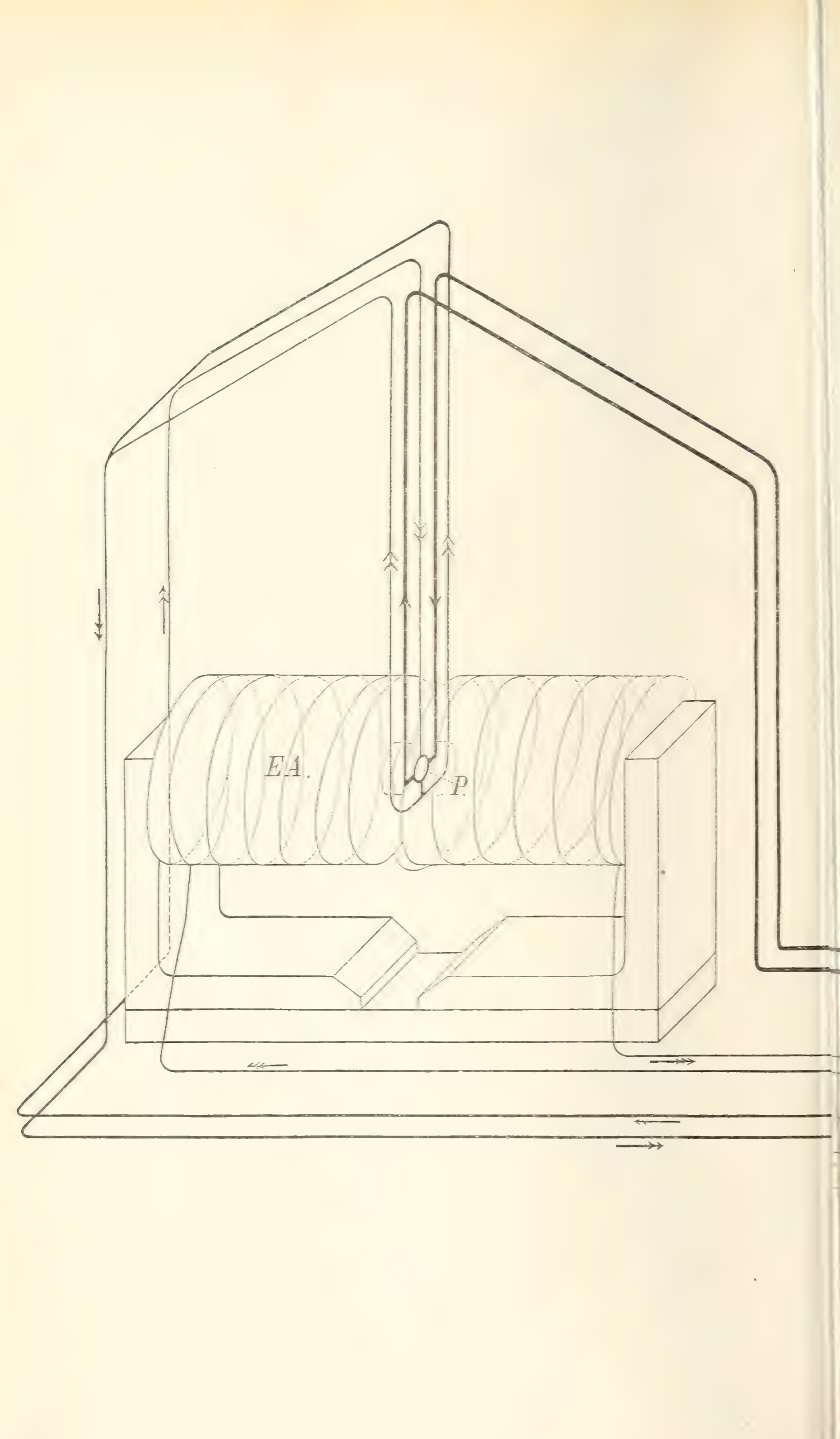
Distribution du courant. La distribution du courant dans cette méthode est rendue compréhensible par la fig. 3, où certains détails sont schématiques, tandis que d'autres sont reproduits conformément à la réalité. La signification des lettres est la suivante: E est l'élément, C_p le commutateur du courant principal, représenté par une flèche simple; EA l'électro-aimant, P la plaque, C_s le commutateur du courant secondaire, représenté par une flèche double; R les fils de rhéotane, C_d le commutateur du courant dérivé, représenté par une petite flèche simple, et B une boîte de résistance; A une batterie d'accumulateurs, C_a le commutateur du courant d'aimantation (flèche triple); G le galvanomètre différentiel.

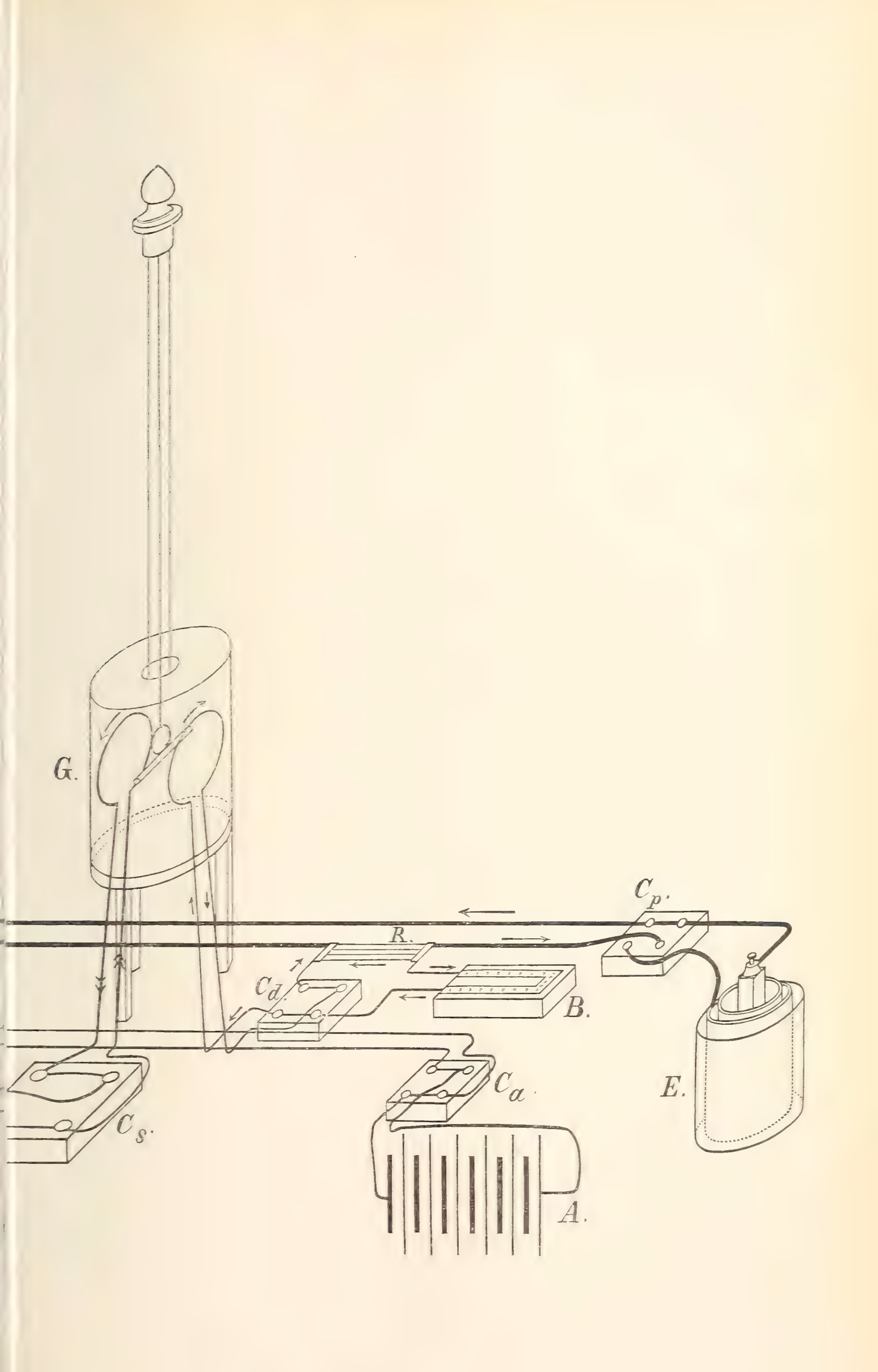
Les quatre commutateurs et la boîte de résistance sont tous près les uns des autres et à la portée de la main, tandis que l'observateur suit dans une lunette les mouvements du galvanomètre.

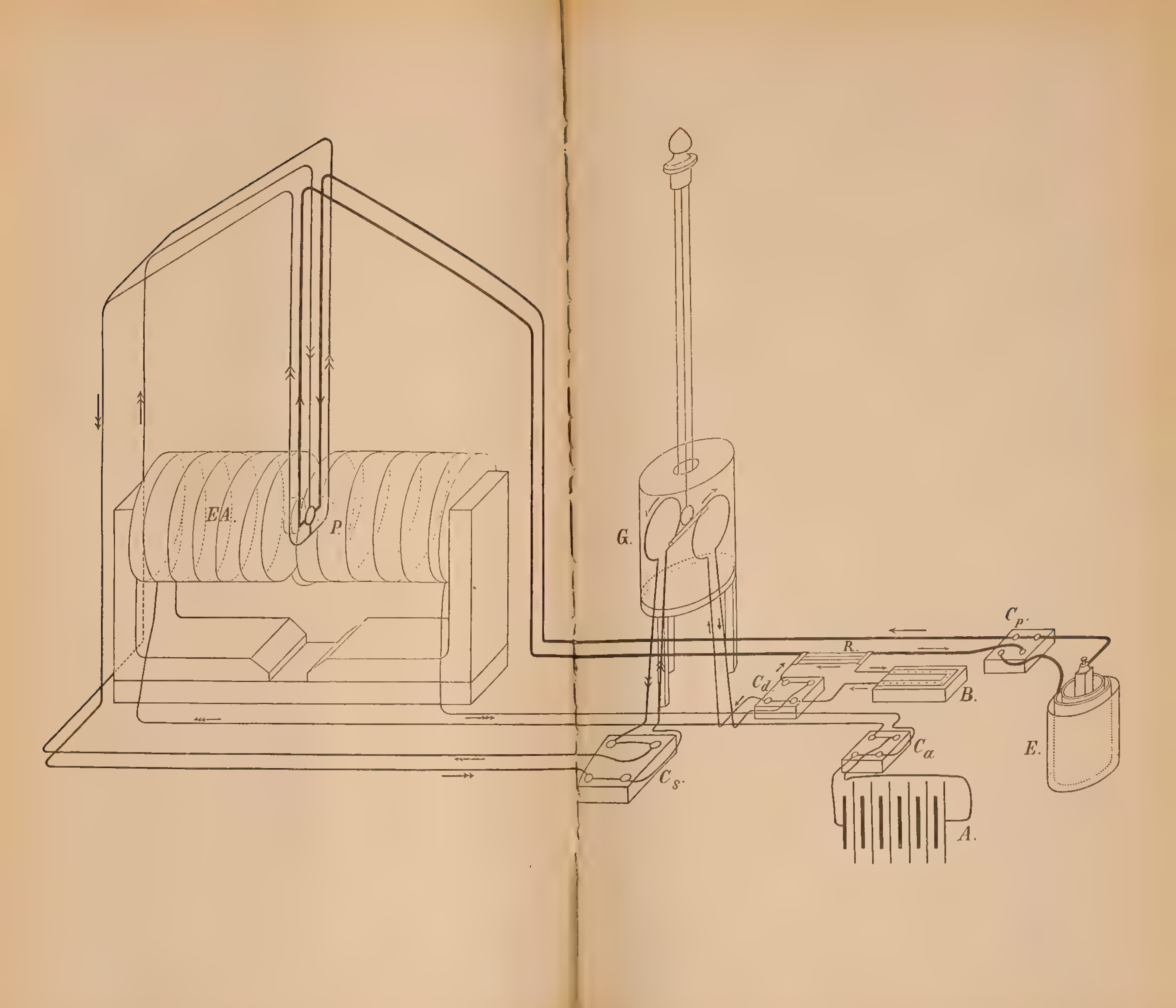
Marche d'une observation. On ferme le circuit secondaire; le courant thermo-électrique qui se produit alors ne peut avoir qu'une très faible intensité. Lorsque le galvanomètre est revenu au repos on ferme un moment le courant principal, pour voir si les électrodes secondaires

---

[1]) Nous y reviendrons au § 3 et aux chapitres IV et VI.


EA.
P.


G.
R.
C_p.
C_d.
B.
C_a.
E.
C_s.
A.



EA.
P.
G.
R.
C_p.
C_d
B.
C_a
E.
C_s.
A.

sont équipotentielles et, si tel n'est pas le cas, pour reconnaître dans quel sens le galvanomètre dévie. Puis on ferme dans la direction convenable le circuit du courant dérivé et on modifie la résistance de ce circuit jusqu'à ce que le galvanomètre reste au repos, même au moment de la fermeture du courant principal. On répète encore une fois cette expérience en renversant le courant principal. On note les résistances introduites dans la boîte de résistance B du courant de compensation; ces résistances qui doivent être les mêmes, ou à peu près, dans les deux expériences serviront plus tard au calcul de C_0.

On ferme maintenant le courant d'aimantation dans un premier sens (sens A). Si l'on se sert du fil double de M. SHELFORD BIDWELL, il n'est pas nécessaire d'ouvrir le circuit secondaire pour éviter une secousse d'induction. Dans tous les cas on attend jusqu'à ce que le galvanomètre soit revenu au repos, et l'on détermine de nouveau la résistance et la direction convenables du courant de compensation, nécessaire pour maintenir le galvanomètre au zéro lors de la fermeture du courant primaire. Cette fermeture, qui ne doit être que momentanée, s'obtient en faisant communiquer au moyen d'un gros fil de cuivre, recourbé deux fois à angle droit, deux des cuvettes à mercure du commutateur C_p (fig. 3). L'état d'équilibre ainsi observé n'est qu'instantané par suite de la différence de température galvanomagnétique qui prend immédiatement naissance. La résistance de compensation étant ainsi déterminée pour les deux directions du courant principal, on renverse le champ magnétique (sens B du courant d'aimantation) et l'on répète la détermination de résistance.

Si la température n'a pas changé pendant les observations, et que les points d'attache des électrodes etc. n'ont pas été modifiés, on a ainsi des données suffisantes pour la détermination du courant de HALL. Si tel n'était pas le cas il faudrait renverser encore une ou plusieurs fois le courant d'aimantation et finalement reprendre la détermination de C_0.

Calcul du coefficient de HALL, *dans les cas où il n'y a pas de dissymétrie.* Supposons d'abord, pour plus de simplicité, que C_0 soit nul, c. à. d. que les électrodes secondaires soient équipotentielles, et que la résistance de la dérivation ait la même valeur R_d pour les deux directions du champ magnétique.

Représentons par I l'intensité du courant primaire et par r la résistance, d'ailleurs très petite, des fils de rhéotane; l'intensité du courant

de compensation est alors $I \frac{r}{R_d}$. L'intensité du courant secondaire, qui fait équilibre avec ce courant dérivé, est alors:

$$I \frac{r}{R_d} q,$$

où q est une constante qui dépend des dimensions et des positions relatives des deux bobines du galvanomètre différentiel. Si R_s est la résistance de la conduite secondaire, la différence de potentiel aux électrodes secondaires est

$$e = I \frac{r}{R_d} R_s \; q.$$

Chez le bismuth R_s est en général très grand par rapport à la résistance de la plaque, entre les électrodes secondaires (au moins 1000 fois aussi grand), de sorte que l'on peut admettre que cette différence de potentiel est la même que celle qui existerait sans circuit secondaire et qui donne le mesure de l'effet Hall. Au § 2 de l'introduction nous avons donné pour la constante de Hall la formule

$$R = \frac{e\, d}{M I};$$

si nous y remplaçons e par l'expression que nous venons de trouver, nous obtenons

$$R = r.d.q \frac{R_s}{M R_d}.$$

Nous voyons ainsi que, comme nous l'avons déjà fait remarquer plus haut, I disparaît de cette formule, de sorte que la détermination de R est indépendante de l'intensité du courant primaire et de ses variations éventuelles pendant l'expérience. Les constantes r et q sont déterminées une fois pour toutes; d'ailleurs, pour une même plaque, d reste constant; pour des mesures *relatives*, p. ex. à des températures différentes ou dans des champs différents, on n'a donc besoin que de connaître R_s, R_d et M, et dans l'expérience même R_d est la seule grandeur à déterminer.

Calcul du coefficient de HALL *quand il y a dissymétrie.* Considérons maintenant le cas où C_0 est encore nul, mais où la résistance de la dérivation a, dans des champs magnétiques de signe contraire A et B, des valeurs différentes R_A et R_B; il y a donc dissymétrie. L'on définit alors comme véritable effet HALL cette portion du phénomène qui change de signe avec le courant d'aimantation. Les deux courants de compensation sont proportionnels à $\frac{1}{R_A}$ et $\frac{1}{R_B}$, de sorte que, si l'on donne à ces grandeurs le même signe quand les deux courants de compensation sont de sens contraire, l'on trouve que la portion réversible est proportionnelle à

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{R_A}+\frac{1}{R_B}\right)=\frac{1}{R_d},$$

tandis que la dissymétrie, c. à. d. *la différence de potentiel qui ne change pas de signe avec le champ magnétique,* est proportionnelle à

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{R_A}-\frac{1}{R_B}\right).$$

Correction pour l'augmentation de résistance. Supposons enfin que C_0 ne soit pas nul; on trouve alors pour $\frac{1}{R_d}$ la même valeur. Ce courant ne fournit en effet qu'une déviation qui ne change pas de sens avec le champ magnétique. Quant à la dissymétrie elle prend une autre valeur: si la résistance augmente de $p\,\%$ on observerait, même sans dissymétrie, dans le champ magnétique un courant non réversible d'intensité $C_0\,(1+0{,}01\,p)$, donc proportionnel à $\frac{1}{R_d}\,(1+0{,}01\,p)$, R_0 étant la résistance de dérivation nécessaire pour obtenir la compensation en dehors du champ magnétique. Si donc l'expression

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{R_A}-\frac{1}{R_B}\right)-\frac{1}{R_0}\,(1+0{,}01\,p)$$

est différente de zéro, c'est qu'il y a une véritable dissymétrie dans le phénomène.

§ 4. *Erreurs et perturbations possibles dans une mesure.* Nous allons maintenant nous demander jusqu'à quel point cette méthode permet de déterminer le coefficient de Hall pur d'un métal, en particulier du bismuth. A cet effet nous allons considérer successivement les diverses influences perturbatrices que nous avons décrites au § 5 de l'introduction, les résultats de ce mémoire nous donneront dans la suite l'occasion de revenir sur cette question.

1. *Influence de courants calorifiques et de différences de température.* Dans l'examen de ces causes d'erreurs nous pouvons immédiatement faire abstraction de tout courant thermique et de toute différence de température qui existaient déjà avant la fermeture du courant primaire. Dans notre méthode, en effet, on commence par produire le champ magnétique; l'effet thermomagnétique transversal occasionne alors une différence de potentiel aux électrodes secondaires; la rotation des isothermes et peut-être aussi la variation de la conductibilité calorifique produisent une différence de température et conséquemment un courant thermoélectrique; enfin l'effet thermomagnétique longitudinal modifie le courant thermoélectrique déjà existant. Mais tout ceci n'a d'influence que sur le point zéro du galvanomètre, et si nous attendons jusqu'à ce que l'aiguille du galvanomètre soit en repos, aucun de ces phénomènes ne peut troubler la détermination du courant de Hall.

Restent donc les courants calorifiques et les différences de températures produits par le courant primaire (effets de Joule et de Peltier). Nous pouvons faire remarquer en général qu'il s'écoule un certain temps avant que ces phénomènes aient atteint un degré d'intensité appréciable. Au moment même où le courant est fermé ils n'existent pas encore, et comme le courant est ouvert immédiatement après, ces courants calorifiques et ces différences de température n'ont pas encore eu le temps de troubler la détermination de la résistance de compensation. D'ailleurs, même si la durée de la fermeture a été un peu trop longue, il est encore possible d'éliminer une partie des erreurs qui en résultent.

Tel est le cas pour les différences ou les courants dans la direction du courant principal, qui ne changent pas de sens avec ce dernier. L'effet thermomagnétique transversal et la rotation des isothermes donnent alors des différences de potentiel qui changent *bien* de signe avec la force magnétique, mais *non* avec le courant principal, et peuvent donc être éliminées au moyen d'observations avec les deux directions du

courant principal. Si l'on n'opérait pas de cette manière, on observerait une dissymétrie apparente.

Mais si le courant calorifique change de signe avec le courant principal (effet PELTIER), toutes les perturbations changent de signe en même temps que l'effet HALL, ce qui troublerait la pureté de la détermination de cet effet, si notre méthode n'était pas instantanée.

Quant à la différence de température galvanomagnétique, qui se présente aux électrodes secondaires après la fermeture du courant principal, elle aussi n'atteint son maximum qu'au bout d'un certain temps. Elle augmente toutefois rapidement, et comme elle change de sens avec le champ magnétique et le courant principal, tout comme l'effet HALL qu'elle diminue d'ailleurs, on s'aperçoit de son existence par le fait que l'on observe, immédiatement après la fermeture du courant principal, une déviation croissante du galvanomètre, de sens contraire à celle que produirait l'effet HALL non compensé. Si donc le courant de compensation est pris un peu trop faible, on observe, après la fermeture du courant principal, d'abord une déviation vers la droite p. ex , et peu après vers la gauche; dans ces conditions l'équilibre est donc atteint lorsque le galvanomètre reste un instant en repos pour accuser ensuite une déviation vers la gauche, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer au § 2. On voit ainsi qu'ici encore l'instantanéité de la méthode fait disparaître l'erreur.

2. *Influence directe du courant d'aimantation, de l'électro-aimant et du courant principal sur le galvanomètre.* La variation de la sensibilité du galvanomètre, par suite de la production d'un champ magnétique dans son voisinage, n'a pas d'influence dans notre méthode de réduction *au zéro.* Un déplacement du zéro par le courant d'aimantation n'en a pas davantage, puisque ce courant est fermé avant le courant principal et qu'éventuellement le nouveau point zéro est pris comme origine. Un déplacement de ce genre, produit par le courant principal, ne peut occasionner une erreur que quand il provient de cette partie du courant qui ne peut pas changer de sens, puisque l'influence de la partie réversible s'élimine par des observations faites avec les deux directions du courant principal. Le déplacement produit par la partie non réversible donnerait une dissymétrie apparente; pour éviter cette cause d'erreur il est nécessaire d'examiner avant les expériences si la fermeture du courant principal, les circuits secondaire et de compensation étant ouverts, produit une déviation dans le galvanomètre, et si tel est le cas

on doit donner aux fils du circuit primaire une disposition telle que leur influence soit annulée.

3. *Influence d'une équipotentialité incomplète des électrodes secondaires.* Par suite de l'augmentation de résistance, cette influence occasionne une dissymétrie apparente. Au § 2 nous avons déjà vu comment cette erreur est évitée dans notre méthode. Je ferai encore remarquer ici que presque toutes les espèces de bismuth, surtout les fragments de fonte, présentent une autre augmentation de la résistance, de sorte qu'il est nécessaire, pour une juste évaluation de la correction, de connaître la loi de cette augmentation pour chaque morceau de bismuth en particulier. Dans le chapitre III (§ 3, 2) nous exposerons la méthode que nous avons suivie pour cette détermination. Comme elle ne permet pas d'atteindre un haut degré de précision, il est à recommander de rendre autant que possible les électrodes équipotentielles. Au § 5 nous verrons comment cette condition était réalisée dans nos expériences.

4. *Variation du champ magnétique pendant l'expérience.* Dans notre méthode la véritable expérience ne dure pas même une seconde; ce n'est donc qu'au moment où la compensation est obtenue qu'il est nécessaire de faire la lecture de l'ampèremètre, pour connaître l'intensité du champ au moment de l'expérience. Il va de soi qu'on a d'avance déterminé les champs qui correspondent à divers courants, et les résultats de ces déterminations ont été représentés graphiquement.

Des variations rapides du champ magnétique pourraient cependant être nuisibles, ne fût ce que par les courants d'induction qu'elles pourraient produire dans le circuit secondaire. Cette influence est annulée par l'emploi du fil double de M. Shelford Bidwell. D'ailleurs, nous nous sommes toujours servi de batteries d'accumulateurs qui n'ont jamais donné de variations rapides d'intensité du courant, mais cette intensité s'abaissait très lentement par suite de l'échauffement des bobines.

5. *Variation de résistance du circuit secondaire.* La résistance du circuit secondaire doit aussi être connue au moment de l'expérience. Ce circuit contient e. a. des résistances de contact aux électrodes secondaires, et ces résistances là sont sujettes à des variations notables avec la température, surtout si les variations de température sont grandes. La formation d'un champ magnétique a parfois aussi une influence, moins par une augmentation de résistance que par la production de

forces électromagnétiques. Quoique l'emploi de contacts à ressort rende généralement ces variations peu importantes, il est cependant recommandable de déterminer ces résistances, pendant l'expérience, dans les deux directions du champ magnétique.

6. *Le magnétisme remanent des pièces polaires* pourrait troubler la détermination de C_0; voilà pourquoi cette détermination doit être faite dans les deux directions du magnétisme remanent.

§ 5. *Fabrication des plaques et assujettissement des électrodes. Première méthode.* Les plaques de bismuth dont s'est servi M. LEBRET dans ses recherches étaient primitivement destinées à la détermination de la variation du coefficient de HALL avec la température, et pouvaient donc être fabriquées, sans précautions spéciales, par la méthode ordinaire de coulée. Afin de donner à la plaque une forme convenable sans perte considérable de matière, la coulée s'opérait dans une cuvette en mica, obtenue en découpant en croix une feuille de mica dont on repliait ensuite les branches. Les plaques ainsi obtenues étaient ensuite polies à la lime. Des tentatives faites pour assujettir les électrodes immédiatement pendant la coulée ayant échoué, et l'assujettissement par soudure étant impraticable, vu la température de fusion relativement basse du bismuth et les températures d'observation relativement élevées que l'on se proposait d'atteindre, la plupart des plaques furent munies de trous dans lesquels les électrodes furent vissées. Afin de conserver aussi longtemps que possible de bons contacts et d'empêcher la rupture de ces plaques fragiles, ces plaques, avec leurs fils conducteurs, furent cimentées dans du gypse. Cela n'empêcha pas pourtant qu'au bout d'un certain temps la conductibilité des contacts diminuait. D'ailleurs, le vissage des longs fils conducteurs était une opération très difficile et très dangereuse pour les plaques.

Ce n'est que dans un seul cas, où il était nécessaire de donner à une plaque ronde diverses positions par rapport aux électrodes, que M. LEBRET s'est servi d'électrodes à pinces.

Deuxième méthode. a) Les plaques. La plupart des plaques que j'ai fabriquées devaient servir à des observations en rapport, de l'une ou l'autre façon, avec la dissymétrie du phénomène de HALL. Comme les recherches de M. LEBRET avaient fait présumer que cette asymétrie n'était considérable que dans des plaques de bismuth régulièrement cristallisées, j'ai essayé de favoriser cette régularité de la cristallisation

en ne laissant refroidir que très lentement le bismuth fondu. A cet effet j'ai opéré de la manière suivante: un cylindre de verre d'environ 4 cm. de diamètre et 8 cm. de hauteur était fixé au moyen de gélatine sur une plaque de verre plane, et disposé verticalement dans un bain de sable. Le moule en verre était entouré d'un cylindre en fer blanc qui le dépassait de quelques centimètres, et l'on chauffait le tout jusqu'à ce qu'on était certain d'avoir dépassé la température de fusion du bismuth (264°). En même temps on chauffait encore fortement une bonne quantité de sable. On fondait maintenant, dans une capsule en porcelaine, de 40 à 80 gr. de bismuth que l'on versait ensuite dans le moule; on recouvrait alors ce dernier d'un couvercle en porcelaine et l'on remplissait l'espace compris entre les deux cylindres de verre et de fer blanc de sable chaud, dont on recouvrait aussi le couvercle de porcelaine. Cette opération terminée on diminuait lentement la lampe de chauffage, et sur un thermomètre on observait l'abaissement de la température.

Après refroidissement il était presque toujours facile d'enlever la plaque du moule, dont les deux parties se séparaient facilement après le chauffage. Quelquefois cependant, lorsque le chauffage avait duré longtemps, le bismuth adhérait si fortement au verre, qu'il était nécessaire de les séparer au moyen d'une scie. Pour éviter cette complication il serait peut être recommandable de recouvrir la plaque de verre d'une mince couche d'huile.

Les plaques ainsi obtenues présentaient, à la vérité, des portions régulièrement cristallisées relativement grandes; elles n'étaient pourtant pas regulières dans toute leur étendue. Pour obtenir de grandes plaques régulières le même procédé devrait donc être appliqué à des quantités de bismuth plus considérables. Plus d'une fois cependant ce procédé m'a permis d'atteindre mon but, notamment d'observer une grande dissymétrie.

b). *Les électrodes.* Aussi bien pour pouvoir donner aux électrodes des situations variées par rapport à la plaque, que pour pouvoir rendre les électrodes secondaires autant que possible épuipotentielles, j'ai complètement abandonné la méthode d'assujettissement des électrodes par vissage, et j'ai rendu mobiles les points d'attache de la façon suivante.

Les côtés d'un petit cadre en bois *A* (fig. 4), placé verticalement entre les pôles de l'aimant pendant les expériences, sont munis de plaques de cuivre, auxquelles les fils conducteurs du courant principal

sont fixées au moyen de pinces. Vers le milieu des côtés latéraux des vis B, B_1 traversent ces plaques et le bois, et c'est entre ces vis que la plaque de bismuth, carrée ou ronde, est serrée.

Au milieu du côté inférieur est adaptée une vis C, percée à sa partie inférieure d'un trou horizontal que traverse le fil double du circuit secondaire; ce fil est serré dans le trou au moyen d'une vis; à sa partie supérieure la vis C présente une cavité verticale où se meut la petite vis D, faisant fonction d'électrode secondaire inférieure. Au côté supérieur du cadre deux petites vis assujettissent la plaque de cuivre E, qui peut être déplacée, avec la deuxième électrode secondaire F, de quelques millimètres dans un sens horizontal, de sorte qu'il est possible de chercher une position telle que C_0 soit aussi petit que possible. (L'électrode inférieure aussi a parfois été rendue déplaçable).

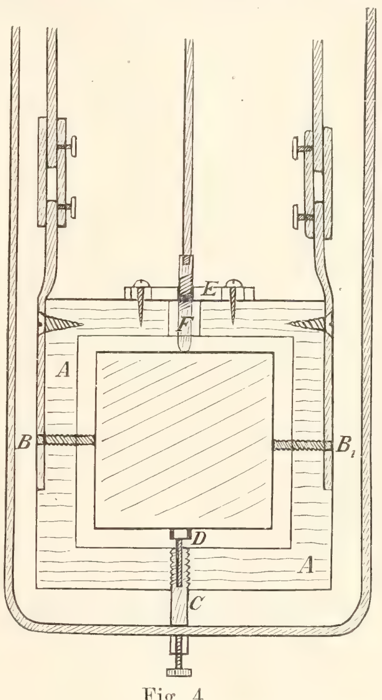


Fig. 4.

Ce dispositif a généralement satisfait aux exigences. A la longue pourtant le cadre en bois ne résiste pas à des températures supérieures à 150° C. D'ailleurs, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, les résistances de contact aux électrodes secondaires n'étaient pas absolument invariables, de sorte qu'il était nécessaire de mesurer exactement, pendant les expériences, la résistance du circuit secondaire [1]).

---

[1]) A cet effet on retirait tous les commutateurs de leurs cuvettes à mercure, et l'on fermait le courant principal en court circuit, en faisant communiquer immédiatement les cuvettes où aboutissaient les fils de l'élément galvanique. Dans ces cuvettes on plongeait deux fils qui se subdivisaient en deux, formant ainsi deux branches dont chacune contenait une boîte à résistance et une des bobines du galvanomètre différentiel; l'une d'elles contenait en outre la conduite secondaire de la plaque. Les résistances ayant été réglées de telle manière que

B. Augmentation de la résistance.

§ 6. *Méthode d'observation.* Dans nos expériences, il était nécessaire de mesurer la résistance du bismuth sur les plaques de bismuth même qui avaient servi à la détermination du coefficient de HALL. Cette résistance est évidemment toujours très faible; il était donc recommandable de recourir à une méthode semblable à celle de W. THOMSON (Lord KELVIN) [1]). Moyennant une légère modification il était possible de se servir de la même méthode que pour la détermination de l'effet HALL. A propos de la fig. 5 nous donnerons encore une courte description de la distribution du courant.

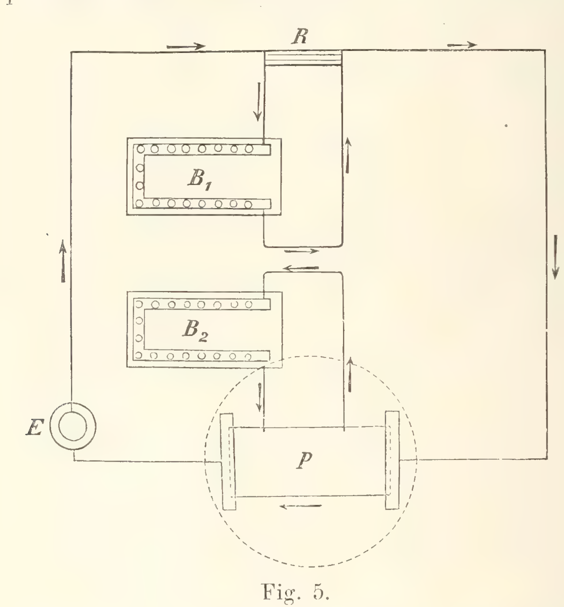


Fig. 5.

Le courant part de l'élément E et traverse successivement la résis-

les deux courants dérivés se compensaient presque, on enlevait du circuit la conduite secondaire et on la remplaçait par un fil de cuivre court et épais; on observait alors le déplacement provoqué par cette substitution. Là dessus on enlevait une résistance de 0,1 ohm de l'autre branche et l'on observait de nouveau le déplacement ainsi produit. Le rapport des deux déplacements donne le rapport entre la résistance cherchée et 0,1 ohm. Tous les fils conducteurs nécessaires pour cette opération étaient fixés sur une même planchette, de sorte qu'il était aisé de changer rapidement la combinaison pour la mesure de l'effet HALL en une combinaison pour la mesure de cette résistance. Quand la valeur de cette résistance dépassait 0,05 ohm, l'observation était rejetée; généralement elle n'était que de 0,03 ohm environ.

[1]) *Proc. Roy. Soc.*, 19 janv. 1871.

tance en fils de rhéotane R et la plaque P. Les extrémités de la résistance R sont reliées par un circuit contenant une boîte de résistance B_1 et l'une des bobines du galvanomètre différentiel. Les points de la plaque, entre lesquels on se propose de mesurer la résistance [1]), sont reliés par un deuxième circuit contenant une deuxième boîte de résistance et la deuxième bobine du galvanomètre différentiel.

Après avoir intercalé, au moyen de la boîte B_1, une résistance déterminée dans le premier circuit, on règle la résistance B_2 de telle manière que la fermeture du courant n'occasionne pas de déviation dans le galvanomètre.

Calcul. Représentons de nouveau par r la résistance des fils de rhéotane, par r_x celle de la plaque, et par R_1 et R_2 celles des deux branches. Ces dernières résistances sont très grandes comparativement à r et r_x, de sorte que nous pouvons écrire comme équation d'équilibre entre les deux courants dérivés:

$$\frac{r}{R_1} q = \frac{r_x}{R_2}, \quad \text{ou bien} \quad r_x = rq\frac{R_1}{R_2},$$

où q représente la même constante qu'au § 3.

Si maintenant on répète ces mesures dans différents champs magnétiques, tout en laissant les électrodes (électrodes de résistance) à leur place, on peut déduire immédiatement des valeurs de r_x l'augmentation relative de la résistance spécifique. Le plus souvent R_1 ne varie pas dans ces expériences, de sorte que dans les calculs on n'a à s'occuper uniquement que des valeurs de R_2.

Sous les symboles R_1 et R_2 sont comprises non seulement les résistances des boîtes mais encore celles des fils et des contacts. Ces dernières peuvent être déterminées de la même manière que celle des électrodes secondaires dans la mesure de l'effet Hall. Elles sont toutefois ici bien moins importantes, puisque la résistance intercalée dans la boîte B_1 est bien plus grande que celle qui intervient d'ordinaire dans l'effet Hall.

Ces expériences ne permettent pas de déterminer la résistance spécifique avec grande précision; cette précision est déterminée e. a. par le

---

[1]) Plus exactement la résistance entre les lignes équipotentielles passant par ces points.

degré d'exactitude avec lequel il est possible d'évaluer la distance des électrodes de résistance.

La manière dont sont assujetties les électrodes varie avec la forme des plaques ou barreaux de bismuth soumis à l'expérience, et sera décrite dans chaque cas en particulier.

§ 7. *Erreurs et perturbations dans la mesure de la résistance.* Puisque la méthode d'observation revient à celle du phénomène de HALL, nous évitons ici les mêmes erreurs et les mêmes troubles que dans l'observation de ce phénomène. Nous n'avons donc à considérer que ces perturbations qui pourraient être produites par le phénomène de HALL même.

Ce phénomène ne produirait aucun trouble si la variation du potentiel était la même aux deux électrodes de résistance, ainsi que cela serait le cas pour un courant uniforme dans une plaque homogène, puisque seule la *différence* des potentiels aux points d'attache intervient dans la mesure. Si les variations sont inégales, il y a moyen d'éliminer la cause d'erreur, dans le cas où l'effet HALL change entièrement de signe avec le champ magnétique, en faisant des observations avec les deux directions du champ et prenant la moyenne des deux résultats. L'augmentation de la résistance est en effet indépendante de la direction du champ magnétique [1]).

Reste maintenant le cas où l'effet HALL présente une dissymétrie, notamment une dissymétrie inégale aux deux électrodes. La différence de potentiel, qui en est la conséquence. ne saurait être distinguée de l'augmentation de résistance. Mais nous verrons plus tard (p. ex. Chapitre II, § 4) qu'il n'y a pas lieu de faire cette distinction, et qu'il n'est donc pas question *d'erreur* dans la détermination de la résistance.

---

[1]) Cela résulte de toutes les nouvelles mesures faites à l'aide de bismuth électrolytique, et l'on peut admettre que dans les quelques observations qui semblent prouver le contraire (p. ex. VON ETTINGSHAUSEN, *Wied. Ann.*, 31, 745, 1887) il y a eu des perturbations de l'effet HALL et autres.

Chapitre II.

Recherches relatives a la dissymétrie du phénomène de Hall pour des directions opposées de la force magnétique.

§ 1. *Observations de M.* Lebret. Comme exemple des résultats obtenus dans ces recherches je choisirai ceux obtenus au moyen d'une plaque carrée de bismuth, dans un champ magnétique d'environ 7800 unités C. G. S. Pour la direction A du courant d'aimantation il était nécessaire d'intercaler une résistance de 63,5 ohms dans le circuit de compensation, et pour la direction B 44,5 ohms seulement. Dans cette observation, M. Lebret s'était servi d'un courant latéral (voir Chap. I, § 1, p. 414) pour annuler l'écart galvanométrique dans un champ d'intensité zéro. Des observations faites par la méthode de Hall accusèrent d'ailleurs une différence correspondante des déviations galvanométriques. D'autres plaques de bismuth présentèrent la même particularité, bien que dans une autre mesure. M. Lebret soupçonna déjà que cette dissymétrie n'était qu'apparente, et pouvait bien être la conséquence du fait que par le courant latéral les électrodes secondaires étaient bien équipotentielles en dehors du champ magnétique, mais ne l'étaient plus sous l'action du champ. Ce soupçon sembla pourtant démenti par une observation faite sans courant latéral, mais où le courant secondaire dans un champ nul était mesuré au moyen d'un courant de compensation, et qui montra pourtant une dissymétrie dans le même sens et d'environ la même valeur.

Pour découvrir les caractères de cette dissymétrie, M. Lebret fit maintenant les expériences suivantes.

α. Il *retourna la plaque*, en la faisant tourner autour d'un axe vertical, de telle façon que la face antérieure devint face postérieure et réciproquement [1]), et trouva ainsi que la dissymétrie changeait de signe; de sorte que l'effet Hall, qui d'abord était le plus intense pour la direction B du champ magnétique, le devenait pour la direction A. Quant à la grandeur de la dissymétrie elle n'était pas modifiée. Il

---

[1]) Cette expérience a été faite aussi par MM. Hall (*Sill. Journ.*, 36, 282, 1888) et van Aubel (*Arch. Sc. phys. et nat. de Genève*, 33, 1895).

résultait clairement de cette expérience qu'il devait exister dans la plaque un caractère particulier, dont le sens était déterminé p. ex. par la direction de la normale à la face antérieure, menée vers l'extérieur.

β. Il *permuta les électrodes primaires et secondaires* (en disposant d'une autre manière les fils conducteurs, sans rien changer à la plaque), ce qui revient théoriquement à faire tourner la plaque d'un angle de 90° dans son propre plan, par rapport aux électrodes. Ici encore la dissymétrie avait changé de signe tout en conservant la même grandeur.

γ. *Détermination de l'axe de symétrie.* M. Lebret fabriqua une plaque circulaire où les électrodes étaient assujetties à l'aide de pinces. Puisque l'expérience *β* nous apprend que par rotation de la plaque de 90° autour de sa normale la dissymétrie change de signe, il faut que dans l'intervalle elle passe par la valeur zéro. Après qu'une expérience directe, où la plaque fut réellement tournée de 90°, eût fait reconnaître encore une fois le changement de signe de la dissymétrie, M. Lebret trouva réellement une position intermédiaire où la dissymétrie avait disparu; dans une position formant un angle de 45° avec elle, il observa un maximum de la dissymétrie; en tournant la plaque d'un nouvel angle de 45° il obtint une deuxième position où la dissymétrie était nulle.

On peut donc déterminer sur chaque plaque deux axes de symétrie. Or, supposons qu'un de ces axes ait été dessiné sur la plaque, que nous faisons maintenant tourner de 180° autour d'un axe vertical p. ex.; la position que prendra maintenant l'axe de symétrie sera alors symétrique de la première position par rapport à la droite de jonction des électrodes primaires. C'est ce qui explique le changement de signe de la dissymétrie dans l'épreuve *α*.

§ 2. *Confirmation de ces observations.* Nous avons déjà fait remarquer plus haut (Chap. I, § 2) que l'emploi d'un courant latéral, aussi bien que l'application de la pure méthode de compensation, pouvaient occasionner une dissymétrie apparente par suite de l'augmentation de la résistance dans le champ magnétique. Dans ses expériences à l'aide d'une plaque ronde, M. Lebret fit en sorte qu'en dehors du champ magnétique le courant secondaire C_0 n'eût qu'une petite valeur; l'erreur produite par l'augmentation de résistance ne pouvait donc pas être bien grande.

Quoique l'ensemble des expériences du § 1 nous eût donc fait connaître avec certitude le véritable caractère de la dissymétrie, il n'était pourtant pas superflu de répéter encore une fois les mêmes expériences, avec de telles précautions qu'il fût possible de corriger l'erreur due à l'augmentation de résistance. Cela était d'autant plus nécessaire qu'un examen plus approfondi nous apprend que même le signe d'une dissymétrie *apparente* devrait changer dans les expériences α et β.

J'ai donc repris les expériences de M. LEBRET au moyen d'une plaque ronde de bismuth, fabriquée d'après la méthode du Chap. I, § 5, et je communique ici les résultats que j'ai obtenus avec elle dans un champ magnétique d'environ 5700 unités C. G. S.

Plaque ronde n°. 3. Position 1.

Résistance du circuit secondaire 2,19 ohms. Température 15° C.

Si le magnétisme remanent provient du sens A du courant d'aimantation le courant de compensation doit être fermé dans le sens β, et j'ai dû y intercaler une résistance $R_{AR} = 1750$ ohms pour compenser le courant secondaire. Dans le cas de magnétisme remanent de sens B, on doit choisir le sens α, et j'ai intercalé $R_{BR} = 410$ ohms.

Pour une aimantation A on trouve, dans le sens β, $R_A = 49{,}7$ ohms.
" " B " α, $R_B = 38{,}8$ "

Déterminant ensuite de nouveau les résistances de compensation correspondant au magnétisme remanent, j'ai retrouvé les valeurs précédentes.

Toutes ces déterminations de résistance ont été effectuées pour les deux directions du courant principal; toutefois, comme la direction du courant n'avait pas d'influence sur le résultat, je ne mentionnerai dans la suite qu'une seule des deux observations.

Afin de pouvoir comparer immédiatement les courants secondaires, dans les divers cas mentionnés dans ce §, je diviserai partout un nombre constant, p. ex. 1000, par la résistance du circuit de compensation, et je multiplierai ce quotient par la résistance du circuit secondaire (voir Chap. I, § 3). Un courant secondaire correspondant à un courant de compensation α sera affecté du signe $+$, celui correspondant à β aura le signe $-$. Nous trouvons ainsi:

Courant secondaire produit par magnétisme remanent	A (C_{AR})	— 1,25
" " "	B (C_{BR})	+ 5,32
" " aimantation	A (C'_A)	— 44,01
" " "	B (C'_B)	+ 56,37

Admettant que les très faibles courants de HALL produits par le magnétisme remanent sont égaux et de signe contraire, nous déduisons des deux premiers résultats:

Courant secondaire dans un champ 0 (C_0) + 2,03

L'augmentation de résistance de cette plaque, dans un champ de 5700 unités C. G. S., était de 15 % [1]).

La valeur corrigée de C_0 (C_{0C}) est donc + 2,33

il résulte de là:

Courant de HALL pour aimantation	A (C_A)	— 46,34
" " "	B (C_B)	+ 54,04

Moyen courant de HALL: **50,19**. Dissymétrie + **3,85**.

Position 2. Les conduites primaire et secondaire ont été permutées.

Résistance dans le (nouveau) circuit secondaire 2,29. Température 15° C.

R_{AR}	406 β	C_{AR}	— 5,64	C_0 — 2,29	C_{0C} — 2,63
R_{BR}	2150 α	C_{BR}	+ 1,06		
R_A	41,0 β	C'_A	— 55,85		C_A — 53,22
R_B	53,2⁵ α	C'_B	+ 43,00		C_B + 45,63

Moyen courant de HALL: **49,42**. Dissymétrie — **3,80**.

Position 3. Les faces antérieure et postérieure ont été permutées, par une rotation de 180° autour de la droite de jonction des électrodes secondaires. Conduites primaire et secondaire comme dans la position 1.

Résistance du circuit secondaire 2,21. Température 14° C.

R_{AR}	5000 β	C_{AR}	— 0,44	C_0 + 2,87	C_{0C} + 3,30
R_{BR}	358 α	C_{BR}	+ 6,17		
R_A	42,9 β	C'_A	— 51,51		C_A — 54,81
R_B	43,6⁵ α	C'_B	+ 50,62		C_B + 47,32

Moyen courant de HALL: **51,07**. Dissymétrie — **3,75**.

[1]) Déterminé d'après la méthode du Chap. III, § 3, 2.

Position 4. Voisine d'une position de symétrie, déterminée par des observations préliminaires.

Résistance du circuit secondaire 2,14. Température 14° C.

R_{AR}	430 β	C_{AR}	— 4,98	C_0 — 1,02	C_{0C} — 1,17
R_{BR}	730 α	C_{BR}	+ 2,93		
R_A	35,9 β	C'_A	— 59,61		C_A — 58,44
R_B	37,9 α	C'_B	+ 56,47		C_B + 57,64

Moyen courant de Hall **58,04**. Dissymétrie — **0,40.**

Ces expériences confirment donc pleinement les résultats de M. Lebret. L'écart d'environ 1 % entre le moyen effet Hall dans les positions 1 et 2 doit certainement provenir d'une petite différence dans le champ magnétique, la température où la situation entre les pôles; moyennant cette considération, on constate que réellement la permutation des électrodes primaires et secondaires change le signe de la dissymétrie sans modifier sa grandeur. Dans la position 3, les positions des électrodes par rapport à la plaque étaient nécessairement quelque peu modifiées, pourtant l'accord est encore très satisfaisant.

Tandis que dans la position 4 la dissymétrie est presque dix fois plus faible que dans les autres positions, de sorte que l'existence d'un axe de symétrie est indubitable, le moyen effet Hall y est notablement plus grand.

Ce phénomène, observé d'ailleurs dans d'autres plaques aussi, a été l'objet d'une étude spéciale, tant théorique qu'expérimentale, et dont les résultats seront communiqués dans les chapitres IV et VI.

§ 3. *Variation de la dissymétrie avec la force magnétique. Analogie avec l'augmentation de résistance.* M. Lebret a encore étudié de quelle manière la dissymétrie varie avec l'intensité du champ magnétique. A cet effet il plaçait la plaque dans la position du maximum de dissymétrie, et en déplaçant les points d'attache des électrodes il rendait C_0 aussi petit que possible. L'observation s'effectuait ensuite par la méthode de compensation pure. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant, où M représente le champ magnétique, C_A et C_B les courants secondaires correspondant aux deux directions d'aimantation, C le courant secondaire moyen et D la différence de ces courants secondaires, donc (le double de) la dissymétrie; comme unité de tous ces courants nous avons

pris celui qui correspond à un champ de 3000 unités C. G. S. La signification de Q sera expliquée tantôt.

M	C_A	C_B	C	D	Q
3000	0,81	1,19	1,00	0,38	0,043
4300	$0,88^5$	$1,57^5$	1,23	0,69	0,046
5500	0,87	1,85	1,36	0,98	0,047
7000	$0,74^5$	$2,09^5$	1,42	1,35	0,046

On voit que la dissymétrie augmente avec la force magnétique, et plus rapidement que ne le voudrait une simple proportionnalité, mais moins vite que proportionnellement à la deuxième puissance. La même remarque s'applique à l'augmentation de résistance dans le champ magnétique. Afin de mieux étudier l'analogie entre ces deux phénomènes, j'ai déterminé les quotients que l'on obtient en divisant mes nombres D par les nombres qui, d'après M. Henderson, expriment l'augmentation de résistance. Ce sont ces nombres qui sont rendus par la colonne sous Q; ces nombres sont, comme on voit, sensiblement les mêmes.

§ 4. *Explication théorique de la dissymétrie comme provenant d'une différence d'augmentation de la résistance dans deux directions principales.* Ainsi que M. Lebret l'a fait observer, toutes les particularités de la dissymétrie peuvent être expliquées en admettant que, dans un champ magnétique, la résistance de la plaque de bismuth n'est pas la même dans toutes les directions, mais que dans le plan de la plaque il y a une direction dans laquelle la résistance est la plus grande, et une autre où la résistance est un minimum.

Pour le démontrer, M. Lebret part des équations que M. Goldhammer [1]) a données pour décrire le phénomène le Hall, simplifiées dans

[1]) *Wied. Ann.*, 31, 370, 1887.

le cas d'une plaque plate où l'on n'a à considérer que deux coordonnées. Si on omet les indices, inutiles dans ces conditions, ces équations, où p représente le potentiel et où u et v sont les composantes de la densité de courant, peuvent s'écrire

$$\frac{\partial p}{\partial x} = - K_1 u - H v$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \quad H u - K_2 v.$$

Tandis que M. GOLDHAMMER pose $K_1 = K_2$, M. LEBRET admet au contraire que ces grandeurs sont différentes dans un champ magnétique, et que les directions principales, auxquelles se rapportent ces équations, coïncident avec les axes de symétrie de la plaque.

Ces équations, rapportées à des axes rectangulaires quelconques ξ et η, deviennent:

$$\frac{\partial p}{\partial \xi} = u_1 \left\{ - K_1 \cos^2 \alpha - K_2 \sin^2 \alpha \right\} + v_1 \left\{ \frac{1}{2}(K_1 - K_2) \sin 2\alpha - H \right\}$$

$$\frac{\partial p}{\partial \eta} = u_1 \left\{ \frac{1}{2}(K_1 - K_2) \sin 2\alpha + H \right\} + v_1 \left\{ - K_1 \sin^2 \alpha - K_2 \cos^2 \alpha \right\}.$$

Supposons maintenant que le courant traverse la plaque dans la direction de l'axe des ξ tandis que les électrodes secondaires sont fixées sur l'axe des η; la différence de potentiel de ces électrodes est alors uniquement déterminée par le terme en u_1 Si donc les électrodes sont fixées aux bords d'une plaque rectangulaire, on a la formule

$$e = \left\{ \frac{1}{2} (K_1 - K_2) \sin 2\alpha + H \right\} \frac{I}{d}.$$

Pour une plaque circulaire la formule serait un peu autre, mais contiendrait pourtant les mêmes termes principaux (voir Chap. IV).

Si l'on admet maintenant que H change de signe et que par contre K_1 et K_2 conservent leur signe lors du renversement du champ, on doit observer une dissymétrie qui changera de signe si l'on permute les faces antérieure et postérieure (α devient alors $180° - \alpha$), si l'on permute les électrodes primaire et secondaire (α devient alors $\alpha - 90°$), ou bien

si l'on fait tourner la plaque de 90° dans son propre plan; pour $\alpha = 45°$ cette dissymétrie doit atteindre un maximum.

Les chapitres suivants serviront à prouver que cette différence de résistance, que nous *supposons exister* dans la plaque de bismuth, dans deux directions perpendiculaires entre elles, *existe réellement* dans certains cas, et qu'elle est *suffisante* pour expliquer dans ces cas la *grandeur* et la *signe* de le dissymétrie.

Chapitre III.

La relation entre la dissymétrie du phénomène de Hall, l'état de cristallisation du bismuth et l'augmentation de la résistance de ce métal dans un champ magnétique.

§ 1. *Relation entre la dissymétrie du phénomène de* Hall *dans le bismuth et la régularité de la cristallisation.* M. Lebret observa le premier que la dissymétrie pouvait être mise en rapport avec les lignes de clivage que l'on observe sur les plaques de bismuth; pour mieux mettre ce rapport en lumière il essaya d'obtenir de marchands de minéraux un grand cristal de bismuth, ou tout au moins un agrégat régulier de cristaux, mais sans y réussir. J'ai moi-même repris ses tentatives, mais sans plus de succès.

Je me suis adressé ensuite à la „Königliches Blaufarbenwerk" d'Oberschlema, dont les directeurs eurent l'obligeance de m'envoyer de très beaux agrégats de cristaux, malheureusement peu appropriés à la confection de plaques, mais qui plus tard m'ont servi pour y tailler des barreaux.

Entretemps j'avais essayé moi-même de fabriquer des plaques formées de cristaux régulièrement disposés, espérant ainsi m'approcher du but désiré. J'y ai réussi le mieux dans la plaque ronde n° 2; aussi présentait-elle une très forte dissymétrie.

J'ai taillé cette plaque n° 2 dans une autre plaque ronde, plus grande, coulée de la manière décrite au Chapitre I § 5; le bismuth qui avait servi à sa fabrication, d'une espèce déjà employée antérieurement par M. Lebret, n'était pas tout à fait pur. Afin de pouvoir juger de la

régularité de disposition des cristaux dans cette plaque, je l'ai comparée avec une plaque carrée, coulée sans précautions particulières; les deux plaques furent polies, puis placées quelques instants dans de l'acide nitrique étendu et chaud, pour y produire des figures de corrosion. L'examen de ces figures fit voir que, à trois petites plages près, la plaque ronde avait sur toute son étendue la même apparence, tandis qu'il était aisé de reconnaître que la plaque carrée, presque dépourvue de dissymétrie, était formée d'une centaine de plages irrégulières, de teintes très différentes. Observée au microscope la plaque ronde laissait voir en divers endroits des stries parallèles, dans deux directions presque perpendiculaires; ces stries avaient la même direction sur toute l'étendue de la plaque et sur les deux faces; cela prouve que dans toute l'étendue de la plaque les plans de clivage sont parallèles. Dans la plaque carrée ces stries variaient de direction d'une plage à une autre (fig. 6).

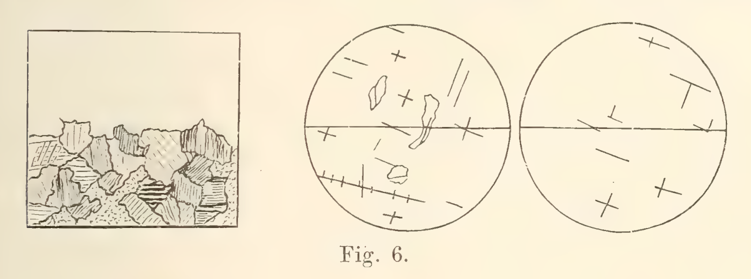


Fig. 6.

Au moyen de cette plaque ronde j'ai observé, dans une position des électrodes secondaires voisine d'une des directions de dissymétrie maxima:

Plaque ronde n°. 2.

M	C_A	C_B	C	D	C_0	$C_{0(c)}$	Q
1200	1,79	— 1,66	*1,72*	*0,13*	1,47	1,51	0,05
5400	9,29	— 3,67	*6,48*	*5,62*	1,44	1,74	0,27
7400	15,39	— 2,87	*9,13*	*12,52*	1,28	1,71	0,38
± 13700	29,53	+ 8,39	*10,57*	*37,92*	1,10	1,92	0,52

Dans ce tableau nous avons ajouté les colonnes C_0 et $C_{0(c)}$ (valeur corrigée de C_0) pour permettre de juger de la précision des résultats relatifs à la dissymétrie [1]).

Le signe + de C_B dans la dernière ligne signifie qu'ici le courant de HALL ne changeait *pas* de signe avec l'aimantation.

Dans la position du maximum de dissymétrie j'ai trouvé:

8600 | + 21,14 | + 1,36 | *9,89* | *22,50* | 2,16 | 3,01.

Comparons maintenant avec les observations de M. LEBRET sur la plaque ronde n° 1 (Chap. II, §§ 1 et 3):

Plaque ronde n° 1.

M	C_A	C_B	*C*	*D*	C_0	$C_{0(c)}$	*Q*
1350	3,44	— 3,94	*3,69*	*— 0,50*	0,66^5	0,68	0,17
2700	5,78	— 7,34	*6,56*	*— 1,56*	0,66	0,71	0,21
5050	6,94	—10,66	*8,80*	*— 3,72*	0,38	0,45	0,20
6800	6,69	—12,23	*9,46*	*— 5,54*	0,35	0,45	0,19
8600	6,22	—13,75	*9,98*^{5}	*— 7,53*	0,34^5	0,48	0,19

La plaque n° 3, coulée de bismuth „purissimum" de M. MERCK, a donné comme résultats:

[1]) Pour le calcul des corrections aussi je me suis servi des nombres de M. HENDERSON. J'ai constaté plus tard que dans la plaque n° 2 l'augmentation de la résistance n'atteignait qu'un peu plus de la moitié de ces valeurs. Toutefois, comme les valeurs exactes sont inconnues, et que d'ailleurs par ces valeurs exactes la dissymétrie deviendrait plus grande encore, je n'ai rien changé aux corrections.

Plaque ronde n° 3.

M	C_A	C_B	C	D	C_0	$C_{0(c)}$	Q
1750	15,79	—17,07	*16,43*	*—1,28*	1,82	1,89	0,32
3400	25,39	—29,18	*27,28*	*—3,79*	1,90	2,08	0,40
5400	36,02	—42,30	*39,16*	*—6,28*	1,86	2,22	0,33
6700	42,92	—51,83	*47,38*	*—8,91*	1,84	2,33	0,33
8500	48,79	—59,31	*54,05*	*—10,52*	1,81	2,49	0,28

Cette plaque est la plus régulière de toutes celles que j'ai coulées au moyen du bismuth de M. MERCK; après traitement à l'acide nitrique on y reconnaissait pourtant encore des plages différentes. La valeur absolue de la dissymétrie n'est pas beaucoup plus petite que pour la plaque n° 2, il est vrai, mais, le bismuth de cette plaque présentant un effet HALL beaucoup plus fort, la dissymétrie est relativement beaucoup plus faible.

Parmi les plaques de bismuth que j'ai fabriquées dans la suite, aucune n'avait une constitution aussi régulière que celles dont nous venons de parler; aussi la dissymétrie faisait-elle presque complètement défaut dans quelques unes, dans d'autres elle n'était que peu considérable [1]).

---

[1]) Comme expérience de contrôle je mentionnerai la mesure de l'effet HALL dans une petite plaque de bismuth électrolytique. Une position arbitraire donna comme résultat:

M: 5650 $\qquad C_A = 56,95 \qquad C_B = 56,54.$

Dans une position, obtenue par rotation de 45°:

M: 5650 $\qquad C_A = 57,50 \qquad C_B = 57,40.$

Cette plaque n'ayant été polie que d'un seul côté, elle ne permettait pas de faire des mesures précises. Les chiffres précédents prouvent néanmoins que la dissymétrie y est tout au plus très faible. D'autres plaques obtenues par voie électrolytrique donnèrent le même résultat.

La relation que nous venons de constater ainsi entre la dissymétrie et la régularité de la cristallisation trouve immédiatement son explication, si l'on admet que les directions de résistances maxima et minima, introduites dans nos considérations au Chap. II, § 1, sont déterminées par la position de l'axe cristallographique. Dans une plaque irrégulière cet axe peut prendre toutes les positions imaginables dans les diverses parties de la plaque. Comme une rotation de 90° de cet axe suffit déjà pour changer le signe de la dissymétrie, on reconnaît que certaines plages présenteront une dissymétrie positive, d'autres une dissymétrie négative, et la somme de tous ces effets sera que la plaque ne présente pas de dissymétrie ou tout au plus une dissymétrie bien faible.

La régularité de cristallisation est donc nécessaire. Elle n'est pourtant pas suffisante, comme j'ai pu m'en convaincre en me servant d'un fragment cristallin de bismuth, trouvé par hasard parmi un envoi de bismuth purissimum de M. Merck; ce fragment était limité d'un côté par une grande face de clivage. Je réussis à y tailler une plaque ronde (n°. 6) avec les faces parallèles à ce plan de clivage; cette plaque était toutefois plus petite que la plupart des autres, de sorte que les observations qui s'y rapportent sont moins précises.

Avec cette plaque j'obtins comme résultat, dans la position du maximum de dissymétrie:

M	C_A	C_B	C	D	C_0	$C_{0(c)}$
5500	4,24	— 5,10	4,67	— 0,86	— 0,25	— 0,26[5]

La dissymétrie n'est pas bien grande, comme on voit; on doit donc admettre que dans cette plaque la position des axes cristallographiques n'était pas avantageuse pour la dissymétrie (voir Chap. V, § 2). D'ailleurs l'augmentation de la résistance était faible aussi.

§ 2. *Relation entre la dissymétrie et l'augmentation de la résistance dans un champ magnétique.*

a) Dépendance de l'intensité du champ. Nous avons déjà vu, à propos des recherches de M. Lebret, que dans la plaque ronde n° 1 la dissymétrie augmentait avec la force magnétique à peu près suivant la même loi que l'augmentation relative de la résistance. La colonne Q, ajoutée aux tableaux des §§ précédents, fait voir que d'après mes

observations aussi, effectuées avec la plaque ronde n°. 1, cette proportionnalité est satisfaisante. Chez la plaque n°. 3, l'accord laisse toutefois quelque peu à désirer; et pour le n°. 2 il est incontestable que la dissymétrie augmente beaucoup plus rapidement que l'augmentation de résistance, d'après les données de M. Henderson; cependant les mesures de résistance que j'ai moi-même effectuées sur cette plaque (§ 3, 2) prouvèrent que la véritable allure de l'augmentation de résistance s'accordait bien avec ces données.

Nous ferons pourtant remarquer immédiatement que ce manque de proportionnalité n'est pas en contradiction avec l'explication que nous avons donnée de la dissymétrie au chapitre précédent, où nous avons admis une augmentation *différente* de la résistance dans deux directions perpendiculaires entre elles. Il n'est notamment pas nécessaire que dans chacune de ces deux directions l'augmentation suive la même loi que l'augmentation moyenne dans du bismuth électrolytique.

b) *Dépendance de la température*. Une autre manière de mettre en évidence la relation entre les deux phénomènes, consiste à opérer dans un champ constant mais à diverses températures. Voici les résultats de ces expériences:

Plaque ronde n°. 1.

Toutes les observations ont prouvé que la dissymétrie diminue rapidement à mesure que la température s'élève, plus rapidement même que l'effet Hall. Les observations les plus dignes de confiance (grande dissymétrie et petite valeur de C_0) ont donné, pour un champ magnétique de 8600 unités C. G. S.:

	I.		II.		III.	
$T.$	17°	100°	12°	100°	16°	100°
$D.$	6,44	2,92	8,31	3,31	3,90	1,88
d'où $\frac{D_{20}}{D_{100}}$ =	2,13		2,29		1,98	

tandis que le rapport des augmentations de résistance à 20° et 100° est 3,17dans le même champ.

Plaque ronde n°. 2.

$M = 5500$ (Q a la même signification que tantôt.)

T	D	Q
16°	10,59	0,49
± 63°	4,86	0,46
100°	2,87	0,48

$$\frac{D_{20}}{D_{100}} = 3{,}52.$$

Plaque ronde n°. 3.

$M = 7400$

T	D	Q
17°	8,88	0,27
100°	2,84	0,31

$$\frac{D_{20}}{D_{100}} = 3{,}01.$$

Avec la plaque n°. 2 j'ai fait aussi une série d'observations dans un champ de 6000 unités C. G. S. entre — 70° et + 20°. Comme à cette époque la valeur de l'augmentation de la résistance dans un champ magnétique à des températures inférieures à 0° était encore inconnue, j'ai fait en sorte que C_0 fût aussi petit que possible et je constatai d'ailleurs que ce courant restait très faible. Afin de diminuer les erreurs qui pourraient résulter de légères variations de résistance de la conduite secondaire, j'ai intercalé encore 3 ohms dans cette conduite, dont la résistance ordinaire était de 1 ohm environ [1]). En apportant à C_0 des corrections pour l'augmentation de résistance, on rendrait la dissymétrie plus grande encore. Voici quelques nombres obtenus par interpolation.

Plaque ronde n° 2.

M	T	C_A	C_B	C	D	Q
6000	— 70°	+ 3,60	8,50	*2,45*	*12,10*	0,14
„	— 50°	+ 1,94	8,06	*3,06*	*10,00*	0,17
„	— 30°	+ 0,47	6,97	*3,25*	*7,44*	0,19
„	— 10°	— 0,73	5,67	*3,20*	*4,94*	0,19
„	+ 17°	— 1,59	4,69	*3,14*	*3,10*	0,21

[1]) La même précaution a été prise dans toutes les observations ultérieures.

Afin de mieux pouvoir juger des résultats de ces expériences, nous tiendrons compte de la résistance plus grande du circuit secondaire en multipliant par 4 les valeurs trouvées pour D. Nous trouvons ainsi à 17° la valeur 12,40, tandis que nous avons trouvé plus haut 10,57 à 16° et dans un champ de 5500 unités. Admettant que ce résultat aussi deviendrait 12,40 dans un champ de 6000 unités, nous voyons que le nombre 2,87 relatif à 100° devrait être porté à 3,36 pour un champ de 6000 unités, de sorte que nous aurions, dans ce champ:

T	100°	16°	— 70°
D	3,36	12,40	48,40.

Quelque temps après que ces observations furent faites, MM. Fleming et Dewar firent connaître les résultats de leurs recherches sur l'augmentation de résistance dans un champ magnétique à des températures très basses. J'ai déduit de leurs observations [1]) les valeurs relatives de l'augmentation de résistance dans un champ de 5500 unités C. G. S. pour les cinq températures considérées tantôt, et je me suis servi de ces valeurs pour trouver ici encore les valeurs de Q.

Bien que la proportionnalité ne soit pas parfaite, les écarts ne sont toutefois pas aussi grands, du moins pour la plaque n° 2, que pour les observations relatives à des forces magnétiques différentes.

Nous devons en outre tenir compte de ce que les plaques n°s 1 et 2 étaient faites d'un bismuth dont l'augmentation de résistance dans un champ magnétique était moindre que pour le bismuth électrolytique de MM. Fleming et Dewar, du moins à la température ordinaire, de sorte que cette augmentation pourrait bien, aux basses températures, varier plus lentement dans nos plaques que dans le bismuth électrolytique.

Tout bien considéré nous voyons que l'accord est suffisant pour permettre de considérer ces expériences comme une confirmation de cette hypothèse que la dissymétrie serait causée par une augmentation de résistance différente dans différentes directions (voir Chap. I, § 4).

§ 3. *Observation directe de la différence d'augmentation de résistance dans deux directions principales.* Il s'agissait maintenant de chercher s'il y aurait moyen de prouver par des expériences directes l'existence

---

[1]) Voir l'introduction § 4.

d'une pareille différence dans l'augmentation de la résistance. A cet effet j'ai fait les expériences suivantes.

1. Après avoir déterminé dans une plaque ronde (V *b*) les axes de symétrie, j'y ai fait tailler une plaque carrée dont les côtés étaient parallèles à ces axes. Les segments résiduels fournirent deux barreaux de bismuth; sur une même face latérale de chacun d'eux furent soudés, à l'aide d'alliage de WOOD, deux „électrodes de résistance" reliées par une boîte de résistance à l'une des bobines d'un galvanomètre différentiel. Ces deux barreaux furent disposés de telle façon, entre les pôles de l'électro-aimant, qu'ils se recouvraient parfaitement, tout en étant séparés par une lamelle de mica; de cette manière on pouvait être certain que les deux barreaux étaient placés dans le même champ magnétique.

Un même courant traversait successivement ces deux barreaux; dans l'un des circuits secondaires j'ai constamment intercalé une résistance de 100 ohms, tandis que je réglais la résistance de l'autre circuit secondaire de manière à annuler la déviation que présentait le galvanomètre différentiel, au moment de la fermeture du courant principal. Afin d'éliminer l'influence de l'effet HALL on a pris la moyenne des valeurs obtenues dans les deux directions du champ [1]).

Représentant par *a* le rapport des résistances en dehors du champ magnétique, ce même rapport devenait:

1,005 *a* dans un champ de 5500 unités C. G. S.,
et 1,022 *a* „ 7800 „ ;

ces nombres prouvent que réellement l'augmentation de la résistance n'est pas la même dans les deux barreaux.

2. L'expérience serait encore plus convaincante s'il y avait moyen de prouver l'existence d'une augmentation de résistance différente dans les directions des axes de symétrie, dans les plaques mêmes où la dissymétrie a été observée. Dans ce but j'ai serré ces plaques entre des électrodes [2])

[1]) Dans le chapitre suivant nous légitimerons ce procédé.

[2]) Ces électrodes de résistance étaient fixées à une distance invariable dans une plaque d'ébonite, en deux points d'un même diamètre et à la même distance du centre. Cette plaque d'ébonite avait à peu près le même diamètre que les plaques soumises à l'épreuve, et était appliquée contre les plaques de bismuth au moyen de pinces en cuivre, isolées du bismuth au moyen de lamelles de mica. Les plaques de bismuth étaient portées par leurs statifs de la manière ordinaire, l'axe à étudier pris entre les électrodes primaires.

de résistance placées aux extrémités d'un axe; les résistances ont été mesurées d'après la méthode du Chapitre I, § 6.

Puisque le courant ne traverse pas partout les plaques dans la direction de jonction des électrodes primaires, je ne m'attendais pas à trouver de cette façon le *véritable* rapport des résistances dans les directions principales. Les résultats ont même été moins convaincants encore que je ne l'aurais cru. Comme exemple je donnerai les valeurs trouvées pour l'augmentation de résistance dans la plaque ronde n°. 2 (R 2).

Champ	5700	8100
Premier axe	11,1 %	19,2 %
Deuxième axe	10,1 %	17,5 %.

Ces différences, dont nous ne sommes même pas entièrement certains, vu que les données nous manquent pour y apporter les corrections nécessaires pour la température, sont loin d'être suffisantes pour expliquer la forte dissymétrie dans cette plaque (pour le calcul des différences probables, voir Chap. IV, § 10).

Plus tard, j'ai trouvé la raison du mauvais résultat fourni par cette expérience, lorsque j'ai soumis au calcul la question de savoir comment se distribue le courant dans une plaque ronde anisotrope, pour une différence de potentiel donnée entre les électrodes primaires; les résultats principaux de cette étude seront communiqués au Chap. IV, § 7. Nous y verrons que la différence de potentiel, produite aux électrodes primaires par un courant principal d'intensité déterminée, est presque indépendante de la position de ces électrodes par rapport aux axes. Or, pour ne pas rendre la résistance trop petite, j'ai placé mes électrodes de résistance tout près des électrodes primaires, de sorte que la différence de résistance apparente entre les deux axes dans le champ magnétique ne pouvait être qu'une très petite partie de la véritable différence.

Pour le but que nous nous proposions dans ce chapitre cette méthode ne rendait donc aucun service, aussi l'avons nous abandonnée. Elle est toutefois bien appropriée pour la détermination de l'augmentation moyenne de la résistance, qu'il est nécessaire de connaître par exemple pour la correction à apporter à C_0 (voir Chap. I, §§ 2 et 3).

3. *Augmentations de résistance différentes observées dans des bâtonnets taillés dans diverses directions dans un même fragment cristallin.* Les expériences suivantes ont fourni la preuve décisive de notre manière de voir.

Du fragment cristallin qui avait fourni la plaque R 6 (§ 1) il restait encore un morceau dans lequel j'ai fait scier deux barreaux, dont les

plus grands axes, perpendiculaires entre eux, étaient parallèles au même plan de clivage que les faces de la plaque $R6$. Des difficultés pratiques m'empêchèrent de tailler ces barreaux suivant les directions qu'avaient les axes de symétrie de la plaque dans sa position primitive par rapport au fragment; l'écart était toutefois peu considérable. Nous donnerons à ces barreaux les notations n° 1 et n° 2 (Merck).

S'il était permis d'admettre que les directions cristallographiques de ces barreaux sont encore à peu près les mêmes que dans la plaque, nous serions à même de déterminer les augmentations de la résistance dans cette plaque.

Pour la détermination des résistances les barreaux ont été serrés dans un cadre en ébonite entre deux vis en cuivre qui recouvraient entièrement les faces terminales. Contre l'une des faces latérales (dans ce cas la face de clivage primitive ou un plan parallèle) j'ai appliqué par vissage deux électrodes de résistance pointues, fixées au cadre d'une façon quelque peu élastique. [1])

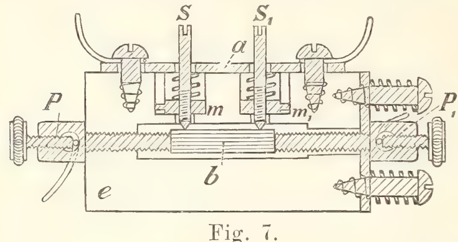


Fig. 7.

J'ai observé ce résultat que, dans un champ de ± 5700 unités, l'augmentation de résistance était de 5,4 % pour le n°. 1 et de 7,4 % pour le n°. 2. *Ici la différence est donc notable.*

Afin d'examiner maintenant si cette différence est *suffisante* pour expliquer la dissymétrie observée dans la plaque, nous allons nous servir des résultats des calculs effectués au Chap. IV, § 7. Dans l'hypothèse que k_1 et k_2 soient les mêmes en dehors du champ, hypothèse qui était suffisamment bien vérifiée pour les barreaux en question, nous trouvons que la portion non réversible avec le champ magnétique de la différence de potentiel aux électrodes secondaires est exprimée par

$$\frac{2}{\pi}(k_1 - k_2)\frac{I}{\delta},$$

δ étant l'épaisseur de la plaque.

---

[1]) La fig. 7 montre le cadre tel qu'il a été perfectionné dans les dernières expériences. e est le cadre d'ébonite, p et p_1 sont les électrodes entre lesquelles est serré le barreau b; l'assujettissement de p_1 au cadre est élastique; s et s_1 sont les électrodes de résistance, traversant les écrous m et m_1 sur lesquels agissent des ressorts, de manière a presser les électrodes s et s_1 contre le barreau.

La grandeur D, pour laquelle nous avons trouvé pour cette plaque la valeur 0,86 au Chap. III, § 1, doit être égale, d'après une explication précédente, à

$$1000\left(\frac{1}{R'_A}-\frac{1}{R'_B}\right),$$

R'_A et R'_B étant les valeurs corrigées des résistances déduites de C_A et C_B. D'un autre côté la différence des courants secondaires est égale à celle des courants de compensation, multipliée par le facteur q (voir Chap. I, § 3), de sorte que la portion non réversible de la différence de potentiel aux électrodes secondaires est:

$$\frac{1}{2}\,I r R_S\left(\frac{1}{R'_A}-\frac{1}{R'_B}\right)q;$$

ce que nous pouvons d'ailleurs écrire:

$$\frac{1}{2}\,I r R_S\,\frac{D}{1000}\,q=\frac{2}{\pi}\,(k_1-k_2)\,\frac{I}{\delta},$$

de sorte que

$$k_1-k_2=\frac{\pi}{4}\,\frac{D}{1000}\,r R_S\,\delta\,q.$$

Dans cette équation $D=0{,}86$, $qr=0{,}0025$ ohms, $R_S=4{,}15$ ohms, $\delta=0{,}285$ cm., donc $k_1-k_2=2000$ en unités C. G. S.

Comme dans la plaque en question k était environ 154000, dont 2 % est 3100, on voit que la différence trouvée est plus que suffisante pour expliquer la dissymétrie. Que la concordance entre les deux résultats n'est pas parfaite tient certainement pour une partie à l'inexactitude des observations, mais en partie aussi à ce que l'échantillon cristallin n'était pas entièrement homogène.

Plus tard, à propos d'expériences faites dans un autre but, nous aurons l'occasion de constater encore une fois le bon accord des deux résultats.

Chapitre IV.

Etude de la distribution du courant dans une plaque circulaire de bismuth, placée dans un champ magnétique, et calcul des résistances dans les directions principales.

§ 1. *Objet de cette étude.* Les expériences décrites au chapitre précé-

dent ont établi que l'explication de la dissymétrie du phénomène de Hall, donnée au § 4 du Chap. II, était la bonne. Il m'a maintenant paru intéressant d'étudier de quelle manière le courant se distribue dans des plaques rondes, la forme la plus usitée dans les expériences décrites dans ces chapitres et dans les suivants, afin d'établir la relation qui doit exister entre la différence de potentiel aux électrodes secondaires, le coefficient de Hall, les résistances k_1 et k_2 dans les directions principales, et la position de la plaque par rapport à ces directions. Il était désirable d'étendre les calculs aux termes du second ordre, parce que chez le bismuth et dans des champs intenses l'effet Hall est si considérable que ces termes ne sont en aucune façon négligeables par rapport à ceux du premier ordre, c. à. d. par rapport à l'effet Hall même.

J'ai entrepris cette étude dans l'hypothèse d'une homogénéité parfaite de la plaque, d'ailleurs supposée si mince qu'il soit partout permis d'admettre que le courant est parallèle aux faces circulaires. Dans ces conditions il suffisait d'établir les équations dans un espace à deux dimensions. Je ne mentionnerai ici que la méthode du calcul et ses résultats.

§ 2. *Les conditions du problème.* Nous choisissons l'axe des x dans la direction de résistance maxima k_1, et l'axe des y dans la direction de résistance minima k_2. Représentant par p le potentiel, les équations qui expriment la relation entre la chute du potentiel et la densité du courant sont:

$$\frac{dp}{dx} = -k_1 u - hv, \qquad \frac{dp}{dy} = hu - k_2 v.$$

De là résulte que:

$$u = \frac{1}{k_1 k_2 + h^2}\left(-k_2 \frac{dp}{dx} + h \frac{dp}{dy}\right) \text{et } v = \frac{1}{k_1 k_2 + h^2}\left(-h \frac{dp}{dx} - k_1 \frac{dp}{dy}\right).$$

La condition d'incompressibilité: $\dfrac{du}{dx} + \dfrac{dv}{dy} = 0$ donne

$$k_2 \frac{d^2p}{dx^2} + k_1 \frac{d^2p}{dy^2} = 0,$$

et cette condition nous pouvons l'écrire:

$$\frac{1}{2}(k_1 + k_2)\left(\frac{d^2p}{dx^2} + \frac{d^2p}{dy^2}\right) + \frac{1}{2}(k_1 - k_2)\left(\frac{d^2p}{dy^2} - \frac{d^2p}{dx^2}\right) = 0;$$

ou bien, en posant $\frac{1}{2}(k_1 + k_2) = k$ et $\frac{1}{2}(k_1 - k_2) = d$:

$$\frac{d^2p}{dx^2} + \frac{d^2p}{dy^2} = \frac{d}{k}\left(\frac{d^2p}{dx^2} - \frac{d^2p}{dy^2}\right) \qquad (I).$$

Une deuxième condition à remplir est celle-ci, qu'aux bords libres la direction du courant doit être parallèle à ces bords. Si nous représentons par a l'angle que la normale menée vers l'intérieur en un point de la périphérie forme avec l'axe des x, cette condition s'exprime:

$$u \cos a + v \sin a = 0.$$

Si x et y sont les coordonnées d'un point de la circonférence et R le rayon de la plaque, cette condition peut aussi s'écrire:

$$u\frac{x}{R} + v\frac{y}{R} = 0.$$

Remplaçant u et v par leurs valeurs et introduisant k et d, il vient:

$$x\frac{dp}{dx} + y\frac{dp}{dy} + \frac{dp}{dx}\frac{1}{k}(-dx + hy) + \frac{dp}{dy}\frac{1}{k}(-hx + dy) = 0, \qquad (II)$$

condition à laquelle on ne satisfait qu'en posant $x^2 + y^2 = R^2$.

Une troisième condition enfin est donnée par les circonstances aux électrodes d'entrée et de sortie de la plaque. Dans un cas pratique il sera généralement difficile de donner à cette condition une forme convenable. On peut toutefois se figurer que ces électrodes aient la forme d'une ligne équipotentielle, correspondant à une solution des équations I et II; dans ce cas la condition devient simplement que le potentiel aux électrodes ait une valeur constante et déterminée (on fait par là l'hypothèse tacite que les électrodes soient faites d'un métal parfaitement conducteur).

§ 3. *Une première approximation* de la solution des équations I et II s'obtient en négligeant les termes contenant $\frac{d}{k}$ et $\frac{h}{k}$ [1]), ce qui revient à

---

[1]) La méthode que nous suivons ici est empruntée à une solution du même problème, donnée par M. J. WEEDER, qui a calculé les termes du premier ordre.

supposer que ces fractions soient assez petites. La solution prend alors la forme bien connue:

$$p = C \log \frac{r_2}{r_1},$$

r_1 et r_2 étant les distances d'un point quelconque Z (fig. 8) à deux points P et Q de la périphérie, diamétralement opposés. Les lignes de courant sont des arcs de cercle menés par P et Q, les lignes équipotentielles des cercles coupant à angle droit les bords de la plaque ainsi que toutes les lignes de courant. Comme électrodes il faudrait donc prendre de petites pièces circulaires en P et Q. Pour plus de facilité nous supposerons que les potentiels en P et Q soient $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ de sorte que

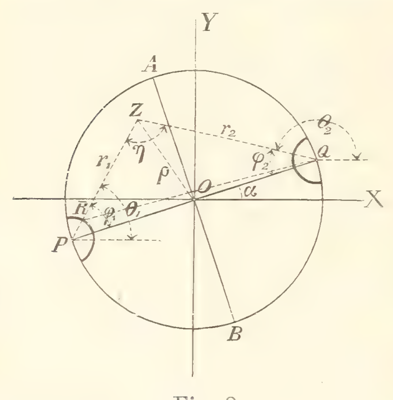


Fig. 8.

$$C = \frac{1}{2 \log \dfrac{QR}{PR}} = \frac{1}{2 \log a}.$$

A mesure que les arcs autour de P et Q se resserrent, nous nous rapprochons du cas d'un courant traversant une plaque ronde en dehors du champ magnétique, entre deux électrodes pointues, la résistance étant la même dans toutes les directions.

§ 4. Pour déterminer *les termes du premier ordre* nous opérerons comme suit: nous substituons le premier terme du potentiel, que nous représenterons par p_1, dans les équations *complètes* I et II. Puis nous cherchons une fonction p_2, telle que

$$\frac{d^2 p_2}{dx^2} + \frac{d^2 p_2}{dy^2} = \frac{d^2 p_1}{dx^2} - \frac{d^2 p_1}{dy^2}.$$

La solution $p_1 + \frac{d}{k} p_2$ satisfait alors à l'équation I à des termes

de l'ordre $\frac{d^2}{k^2}$ près. Substituant cette solution dans II, nous ne rendons pas le premier membre égal à 0, mais

$$\frac{d}{k}\left(x\frac{dp_2}{dx}+y\frac{dp_2}{dy}\right)+\frac{dp_1}{dx}\frac{1}{k}(-dx+hy)+\frac{dp_1}{dy}\frac{1}{R}(-hx+dy)=F$$

exactement jusqu'au premier ordre.

Cherchons maintenant encore une fonction p_3, telle que

$$\frac{d^2p_3}{dx^2}+\frac{d^2p_3}{dy^2}=0 \text{ et } \frac{d}{k}\left(x\frac{dp_3}{dx}+y\frac{dp_3}{dy}\right)=-F;$$

la solution $p_1+\frac{d}{k}(p_2+p_3)$ satisfait alors à II, tout en satisfaisant encore à I, jusqu'aux termes de l'ordre $\frac{d^2}{k^2}$ près.

Pour effectuer les substitutions il est avantageux d'écrire $p_1 = C \log r_2 - C \log r_1$, et d'exprimer toutes les grandeurs dans les coordonnées polaires r et θ.

Pour la portion du potentiel qui répond au terme $C \log r_2$ nous trouvons ainsi:

$$C \log r_2+\frac{d}{k}\left\{\frac{1}{2}\cos 2\,\theta_2-\frac{r_2}{2R}\cos(\alpha+\theta_2)-\frac{h}{d}\,\theta_2\right\}.$$

Nous procédons de la même manière pour trouver les *termes du second ordre.* A cet effet nous substituons les termes précédents dans le *second* membre de I; puis nous cherchons une fonction p_4 qui, substituée dans le *premier* membre, rende ce membre identique au second membre que nous venons de trouver, aux termes du *troisième* ordre près; ensuite, nous cherchons une deuxième nouvelle fonction p_5 telle que $\frac{d^2p_5}{dx^2}+\frac{d^2p_5}{dy^2}=0$, et qui, substituée dans II simultanément avec p_4, rende nul le premier membre aux termes du troisième ordre près.

Nous trouvons alors, pour la portion répondant au terme $C \log r_2$, les nouveaux termes dans l'ordre suivant:

$$\frac{d^2}{k^2}\Big\{\frac{h}{d}\Big(\frac{1}{2}\sin 2\theta_2 - \frac{r_2}{2R}\sin(\alpha-\theta_2) - \frac{h}{d}\log r_2\Big) -$$
$$-\frac{1}{8}\cos 4\theta_2 - \frac{r_2{}^2}{8R^2}\cos(2\alpha+2\theta_2) + \frac{r_2}{2R}\sin 2\alpha\sin(\alpha+\theta_2) -$$
$$-\frac{3r_2}{4R}\cos(\theta_2-\alpha) + \frac{h}{d}\frac{r_2}{R}\sin(\alpha+\theta_2) + \frac{1}{2}\log r_2\Big\}.$$

§ 5. Si nous examinons maintenant ce que nous obtiendrons pour termes du premier et du second ordre répondant à $-C\log r_1$, nous trouvons que tous les calculs s'effectuent précisément de la même manière, à cette différence près que nous devons changer tous les signes et remplacer α par $\alpha + 180°$. Tenant compte de cette différence nous pouvons exprimer le *potentiel total* sous forme d'une différence de deux séries, comme suit:

$$p = C\Big\{\log r + \frac{d}{k}\Big(\frac{1}{2}\cos 2\theta - \frac{r}{2R}\cos(\theta+\alpha)\Big) - \frac{h}{k}\theta$$
$$+\frac{d.h}{k^2}\Big(\frac{1}{2}\sin 2\theta + \frac{r}{2R}\sin(\alpha+\theta)\Big) - \frac{h^2}{k^2}\log r$$
$$+\frac{d^2}{k^2}\Big(-\frac{1}{8}\cos 4\theta - \frac{r^2}{8R^2}\cos(2\alpha+2\theta)$$
$$+\frac{r}{2R}\sin 2\alpha\sin(\alpha+\theta) - \frac{3r}{4R}\cos(\theta-\alpha) + \frac{1}{2}\log r\Big)\Big\}_P^Q$$

Mais comme P et Q sont situés aux extrémités d'un même diamètre, il est aisé de ramener cette différence à une seule série. Posant en effet $\angle PZQ(\theta_2-\theta_1)=\eta$, $OZ=\rho$, $\frac{OZ}{R}=z$, $\angle ZOX=\beta$ et $\theta_2+\theta_1=\Phi$, il vient:

$$p = C\Big\{\log\frac{r_2}{r_1} - \frac{d}{k}\Big(\sin\eta\sin\Phi + z\cos(\beta+\alpha)\Big) - \frac{h}{k}\eta$$
$$-\frac{d.h}{k^2}(\sin\eta\cos\Phi - z\sin(\beta+\alpha)) - \frac{h^2}{k^2}\log\frac{r_2}{r_1}$$
$$+\frac{d^2}{k^2}\Big[\frac{1}{4}\sin 2\eta\sin 2\Phi + \frac{1+z^2}{4}\sin(2\alpha+\Phi)\sin\eta$$
$$+z\cos(\beta-\alpha)\cos(2\alpha+\Phi)\cos\eta + z\sin 2\alpha\sin(\beta+\alpha)$$
$$-\frac{3}{2}z\cos(\beta-\alpha) + \frac{1}{2}\log\frac{r_2}{r_1}\Big]\Big\}.$$

Il résulte de là que la différence de potentiel entre les extrémités du diamètre perpendiculaire à PQ est

$$p_A - p_B = C\left(4\frac{d}{k}\sin 2\alpha + \frac{h}{k}\pi\right).$$

La différence de potentiel entre le point B et un point C situé à une distance angulaire ε à la droite de A est exprimée par:

$$p_C - p_B = C\left(-\varepsilon + \frac{d}{k}(4\sin 2\alpha - 2\varepsilon\cos 2\alpha) + \frac{h}{k}\pi\right),$$

si du moins ε est très petit et que l'on ne conserve que les termes du second ordre.

§ 6. *Calcul de l'intensité totale du courant.* Afin de pouvoir répondre aux questions posées au commencement de ce chapitre, il est nécessaire d'examiner quelle est l'intensité totale du courant qui traverse la plaque, pour la même différence de potentiel entre les électrodes primaires. Ce n'est notamment pas la différence de potentiel aux électrodes primaires que dans ces expériences nous prenons comme unité de mesure de l'effet Hall, mais l'intensité du courant principal. Si nous désirons finalement connaître la différence de potentiel aux électrodes secondaires, exactement jusqu'aux termes du second ordre, il suffit d'effectuer le calcul du courant principal jusqu'aux termes du premier ordre près. A cet effet nous devons calculer l'intégrale:

$$\int_B^A (u\cos\alpha + v\sin\alpha)\,d\rho,$$

qui représente l'intensité du courant traversant le plan AB, par unité d'épaisseur; c'est à dire $= \frac{I}{\delta}$, si I est le courant total et δ l'épaisseur de la plaque.

Les expressions simplifiées de u et v sont:

$$u = \frac{1}{k^2}\left(-k_2\frac{dp}{dx} + h\frac{dp}{dy}\right), \qquad v = \frac{1}{k^2}\left(-k_1\frac{dp}{dy} - h\frac{dp}{dx}\right).$$

Le facteur de $d\rho$ devient ainsi:

$$\frac{1}{k^2}\left\{(-k_2 \cos\alpha - h \sin\alpha)\frac{dp}{dx} + (h\cos\alpha - k_1 \sin\alpha)\frac{dp}{dy}\right\}.$$

Substituons aux dérivées $\frac{dp}{dx}$ et $\frac{dp}{dy}$ ces autres $\frac{dp}{dx'}$ et $\frac{dp}{dy'}$, où x' et y' sont les coordonnées par rapport à PQ et AB; on trouve alors, après une petite réduction:

$$\frac{1}{k^2}\left\{(-k + d.\cos 2\alpha)\frac{dp}{dx'} + (h - d.\sin 2\alpha)\frac{dp}{dy'}\right\}.$$

Or, sans même effectuer l'intégration, il est permis d'omettre immédiatement quelques termes. Pour obtenir en effet le résultat exact jusqu'au premier ordre, il suffit de considérer dans p, partout où d ou h sont facteurs, uniquement les termes *indépendants* de d et h, c. à. d. qu'il est permis de remplacer p par p_1 (voir p. 452). Mais puisque, dans la distribution du courant qui correspond à p_1, la droite AB est une ligne équipotentielle, on voit que $\frac{dp_1}{dy'} = 0$, et il ne nous reste que:

$$\frac{1}{k^2}\left\{(-k + d.\cos 2\alpha)\frac{dp_1}{dx'} - k\frac{d(p_2 + p_3)}{dx'}\right\}.$$

Dans les calculs on peut négliger les termes en $\frac{d\gamma}{dx'}$, puisque cette grandeur n'est que du second ordre le long de la droite AB. On a donc à intégrer:

$$\frac{C}{k^2}\left\{(-k + d.\cos 2\alpha)\frac{2}{r_2}\frac{dr_2}{dx'} + d.\left(\sin\gamma\cos\Phi\frac{d\Phi}{dx'} - z\sin(\beta + z)\frac{d\beta}{dx'}\right)\right\}.$$

Introduisant la variable ρ, l'intégrale devient:

$$\frac{C}{k^2}\int_{-R}^{+R}\left\{(k - d.\cos 2\alpha)\frac{2R\,d\rho}{R^2+\rho^2} + d.\cos 2\alpha\frac{4R\rho^2}{(R^2+\rho^2)^2} + d.\cos 2\alpha\frac{1}{R}\right\}d\rho.$$

et nous trouvons ainsi:

$$\frac{I}{\delta} = \frac{C}{k^2}\left\{ (k - d.\cos 2\alpha)\pi + d.\cos 2\alpha\,(-2+\pi) + d.\cos 2\alpha.2 \right\}$$

$$= \frac{C\pi}{k}.$$

Cette expression ne contient aucun terme en α.

Rappelons encore une fois que, pour satisfaire à toutes les conditions, les électrodes devraient avoir la forme de lignes équipotentielles, et cette forme est elle-même déterminée par l'expression du potentiel. On voit donc que dans chaque cas pratique la forme des électrodes sera une autre. Mais nous pouvons nous figurer que nous ayons calculé la valeur que prend le potentiel à ces électrodes, conformément à notre solution, et que nous choisissions ensuite la valeur de C de telle façon que sa valeur moyenne aux électrodes réponde à la valeur *constante donnée.* Si nous voulions connaître complètement la véritable distribution du courant, nous aurions encore à déterminer les courants qui résulteraient de potentiels qui, en chaque point de l'électrode, auraient une valeur égale à l'excès de cette valeur *admise,* sur la valeur *calculée.* Mais puisque pour chaque électrode la somme de ces différences est nulle, nous admettrons que ce n'est que dans le voisinage immédiat des électrodes primaires que la distribution du courant est par là sensiblement modifiée, de sorte qu'il n'est pas nécessaire de modifier l'expression trouvée pour $\frac{I}{\delta}$ et pour la différence de potentiel aux électrodes secondaires.

Nous concluons donc de nos calculs que, même dans les cas pratiques, la valeur de C pour un courant primaire donné est indépendante de α jusqu'aux termes du second ordre près, donc indépendante de la situation des électrodes par rapport aux axes de symétrie de la plaque.

§ 7. *Différence de potentiel secondaire.* Examinons d'abord quelle différence de potentiel nous observerons si les électrodes secondaires sont exactement fixées en A et B.

En dehors du champ magnétique nous trouvons la différence de potentiel $(p_A - p_B)_0 = 4\,C\left(\frac{d}{k}\right)_0 \sin 2\alpha$. Dans le champ magnétique:

$C\left\{4\left(\frac{d}{k}\right)_M sin\,2\alpha + \frac{h}{k}\pi\right\}$ pour l'une des directions du champ et

$C\left\{4\left(\frac{d}{k}\right)_M sin\,2\alpha - \frac{h}{k}\pi\right\}$ pour l'autre.

Pour trouver une mesure de l'effet HALL, nous devons encore diviser ces différences de potentiel par l'intensité du courant primaire. Nous trouvons ainsi:

Première direction du champ: $\left(\frac{4}{\pi}d.sin\,2\,\alpha + h\right)\frac{1}{\delta}$.

Deuxième „ „ $\left(\frac{4}{\pi}d.\,sin\,2\,\alpha - h\right)\frac{1}{\delta}$.

Nous voyons d'abord que nous mesurons l'effet HALL complet, puisque la valeur moyenne de la différence de potentiel se reduit simplement à $\frac{h}{\delta}$ (les différences correspondantes à deux directions différentes du champ doivent aussi être prises positivement en des sens contraires). Pour des plaques isotropes de forme quelconque, ce fait avait déjà été démontré tant par voie expérimentale [1]) que par voie théorique [2]); la démonstration théorique n'avait cependant été donnée que pour les termes du premier ordre.

La dissymétrie apparente est $\frac{4}{\pi}\frac{d_M}{\delta}sin\,2\,\alpha$.

Il existait toutefois déjà une différence de potentiel en dehors du champ. Si nous la divisons par $C\frac{\pi}{k}\delta$, nous trouvons comme mesure de C_0 [3]): $\frac{4}{\pi}\frac{d_0}{\delta}sin\,2\,\alpha$. D'après notre méthode cette expression doit être multipliée par $\frac{k_M}{k_0}$, puis retranchée de la dissymétrie apparente. Ce que nous considérons comme véritable dissymétrie est donc proportionnel à

$$\frac{4}{\pi\,\delta}sin\,2\,\alpha\left(d_M - d_0\frac{k_M}{k_0}\right) = \frac{4}{\pi\,\delta}sin\,2\,\alpha\,k_M\left(\frac{d_M}{k_M} - \frac{d_0}{k_0}\right) =$$

$$= \frac{4}{\pi\,\delta}sin\,2\,\alpha\,k_M\,\Delta\left(\frac{d}{k}\right).$$

---

[1]) VON ETTINGSHAUSEN et NERNST, *Wien. Sitz. Ber.*, 94, 568, 1887.

[2]) BOLTZMANN, *Wien. Sitz. Ber.*, 94, 808, 1887.

[3]) Voir p. 399.

Dans une plaque plane indéfinie nous devrions observer, dans une direction perpendiculaire au courant (supposé partout de même direction), une dissymétrie proportionnelle à

$$\frac{1}{\delta} \sin 2\alpha \cdot k_M \Delta \left(\frac{d}{k}\right).$$

Dans une plaque ronde la dissymétrie est donc $\frac{4}{\pi}$ fois plus grande.

En second lieu nous nous proposons de chercher quel serait le résultat si nous déplacions les électrodes secondaires au point de rendre C_0 nul. La question est la plus simple si nous prenons $\alpha = 45°$ ou un multiple impair de cet angle. Alors

$$p_C - p_B = C\left(\varepsilon \pm 4\frac{d}{k} + \frac{h}{k}\pi\right).$$

L'effet Hall même est encore une fois mesuré dans toute son intensité. Pour qu'en dehors du champ on ait $p_C - p_B = 0$, il faut que $\varepsilon = \mp 4\frac{d_0}{k_0}$. Divisant par $\frac{C\pi}{k_M}\delta$, nous trouvons dans le champ magnétique:

$$\text{dans une direction } \frac{1}{\delta}\left(\mp \frac{4}{\pi} d_0 \frac{k_M}{k_0} \pm \frac{4}{\pi} d_M + h\right),$$

$$\text{dans l'autre direction } \frac{1}{\delta}\left(\mp \frac{4}{\pi} d_0 \frac{k_M}{k_0} \pm \frac{4}{\pi} d_M - h\right);$$

ici encore la dissymétrie observée est proportionnelle à $\frac{4}{\pi\delta} k_M \Delta \left(\frac{d}{k}\right)$.

Faisons remarquer encore que, d'après ces calculs, le moyen effet Hall doit être rigoureusement le même dans toutes les positions de la plaque.

§ 8. *Différence de potentiel dans la direction du courant principal.* En troisième nous allons examiner quelle relation doit exister entre la différence de potentiel $p_1 - p_2$ de deux points de la ligne PQ, placés à des distances l de part et d'autre de O, et les grandeurs k, d, h et α. Nous arrêtant aux termes du premier ordre nous trouvons:

$$p_1 - p_2 = 2C\left\{log\frac{R+l}{R-l} + \frac{d}{k}\frac{l}{R}\cos 2\alpha\right\}.$$

Si C, donc le courant principal, conserve la même valeur, on voit que cette différence de potentiel varie quelque peu avec α. L'influence relative du terme avec $\frac{d}{k}$ est d'autant plus grande que l est plus petit par rapport à R. Dans les observations décrites au Chapitre II § 3 (2) $\frac{l}{R}$ était environ 0,65. Donc, tandis que dans une plaque indéfinie les différences de potentiel relatives à des courants dans les directions des axes de résistance sont entre elles comme $\left(1+\frac{d}{k}\right):\left(1-\frac{d}{k}\right)$, nous trouvons, dans le cas considéré, le rapport $\left(1+0{,}42\frac{d}{k}\right):\left(1-0{,}42\frac{d}{k}\right)$; soit une différence beaucoup plus faible des résistances, comme l'apprenait aussi l'expérience au § mentionné.

L'expression que nous venons de déduire nous permet maintenant de calculer, sans grande précision il est vrai, la résistance spécifique de plaques rondes, à l'aide d'observations faites avec des électrodes de résistance. D'un côté nous trouvons pour la différence de potentiel entre ces électrodes, pour une intensité I du courant, la valeur: $I\frac{R_s r}{R_d}q$ (Chap. I, § 3).

D'un autre côté, il répond à un courant $\frac{C\pi\delta}{k}$ une différence de potentiel p_1-p_2; à un courant I répondra donc la différence:

$$(p_1-p_2)\frac{Ik}{C\pi\delta}=2\,\frac{Ik}{\pi\delta}\left\{\log\frac{R+l}{R+l}+\frac{l}{R}\,\frac{d}{k}\cos 2\alpha\right\}.$$

Si nous négligeons provisoirement l'influence du terme en $\frac{d}{k}$, nous tirons de là

$$k=\frac{\pi\delta}{2}\,\frac{R_s r}{R_d}\,q\,\frac{1}{\log\frac{R+l}{R-l}}.$$

Si l'on exprime les résistances en ohms, on doit multiplier k par 10^9 pour trouver sa valeur en unités C. G. S.

Cette formule permet même de déduire la valeur de $\frac{d}{k}$ d'observations faites avec des électrodes de résistance placées sur les deux axes. Mais comme dans ces conditions les erreurs d'expérimentation ont sur le résultat une influence relativement grande, il est préférable de se servir pour cette détermination des formules pour la dissymétrie.

§ 9. Revenons maintenant à la question de la *proportionnalité entre la dissymétrie et l'augmentation de résistance*, traitée au Chap. III, § 2.

Nous venons de voir que dans le cas le plus général la dissymétrie est proportionnelle à

$$k_M \Delta \left(\frac{d}{k}\right).$$

Représentons pour un moment par a et b les résistances dans les directions principales en dehors du champ magnétique, et par A et B dans le champ; nous pouvons alors poser:

$$A = a(1+p) \qquad B = b(1+q),$$

où p et q sont des fonctions de la force magnétique.

Effectuant maintenant les substitutions:

$$k_M = \frac{a(1+p)+b(1+q)}{2}, \quad \frac{d_M}{k_M} = \frac{a(1+p)-b(1+q)}{a(1+p)+b(1+q)}, \quad \frac{d_0}{k_0} = \frac{a-b}{a+b},$$

nous trouvons, après une petite réduction, que la dissymétrie est proportionnelle à

$$\frac{ab}{a+b}(p-q).$$

Quant à l'augmentation relative (en pourcents) de l'augmentation de la résistance moyenne, elle est exprimée par:

$$100\,\frac{k_M - k_0}{k_0} = 100\,\frac{ap+bq}{a+b}.$$

On reconnaît immédiatement que les deux expressions ainsi trouvées ne peuvent être proportionnelles pour toutes valeurs de p et q, que si

en toutes circonstances le *rapport de p et q reste constant*. A cette condition il serait évidemment satisfait si p et q étaient simplement proportionnels à l'une ou l'autre puissance de la force magnétique. Mais comme en réalité cette relation est plus compliquée, on voit que la proportionnalité absolue de la dissymétrie et de l'augmentation de résistance n'est pas probable a priori. Toutefois, p et q n'entrant qu'au premier degré dans les deux expressions, et variant du moins à peu près proportionnellement, on est en droit d'attendre une variation relative des deux grandeurs, comme les observations l'ont fait connaître.

§ 10. *Valeurs de k_1 et k_2*. Pour finir nous allons nous servir des observations relatives à la dissymétrie pour calculer pour quelques plaques les valeurs de k_1 et k_2.

Au Chap. III, § 3, nous avons déjà trouvé:

$$k_1 - k_2 = \frac{\pi}{4} \frac{D}{1000} r . R_s \delta q,$$

en admettant qu'en dehors du champ $k_1 = k_2$. D'autre part k a été déterminé par la méthode du § 8. De là nous déduisons les valeurs de k_1 et k_2 du tableau suivant. La valeur de qr était toujours 0,0025.

Plaque	Champ	Temp.	D	δ	R_s	$k_1 - k_2$	k_M	k_1	k_2
$R1$	8600	15°	7,53	0,245	1,15	4160	$1{,}59.10^5$	$1{,}61.10^5$	$1{,}57.10^5$
$R2$	8600	15°	22,50	0,248	1,15	12600	1,52	1,59	1,46
$R2$	6000	− 70°	12,10	0,248	4,00	23600	1,45*	1,57	1,34
$R3$	8500	15°	10,52	0,206	1,00	4900	1,53	1,56	1,51

La valeur de k_M munie d'un astérisque n'a pas été observée, mais estimée de la manière suivante. En dehors du champ et à 15° la méthode du § 8 avait fourni pour la résistance la valeur $1{,}28.10^5$. Comme M. LEBRET [1]) avait trouvé pour rapport des résistances de ce bismuth à — 71° et + 18° le nombre 0,895, j'ai évalué la résistance à — 70°

[1]) *Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, 28 sept. 1895, p. 107.

à $1,28 . 0,9 . 10^5 = 1,15 . 10^5$. Dans cette plaque l'augmentation de résistance dans un champ magnétique était plus faible que dans le bismuth électrolytique de MM. HARTMANN et BRAUN, soumis à l'expérience par MM. FLEMING et DEWAR, et s'accordait mieux avec la valeur que j'ai moi-même observée plus tard [1]) dans un échantillon de bismuth électrolytique; c'est pourquoi j'ai posé l'augmentation à $-70°$ proportionnelle à celle observée dans ce dernier échantillon, soit 26 %, et j'ai obtenu ainsi $k_M = 1,45 . 10^5$.

CHAPITRE V.

DÉTERMINATION DE LA NATURE DE LA RELATION ENTRE LES DIRECTIONS CRISTALLINES ET LA RÉSISTANCE, L'AUGMENTATION DE RÉSISTANCE DANS LE CHAMP MAGNÉTIQUE ET L'EFFET HALL CHEZ LE BISMUTH.

§ 1. *Recherches de* 1897 *et* 1900. Les expériences décrites dans ce chapitre ont été faites à des intervalles de temps assez grands La première partie a été inspirée par le désir de tirer au clair la question de la relation entre les directions cristallines et l'augmentation de la résistance. Les expériences nous ont en effet permis d'en donner une explication plausible. Sous forme d'hypothèse elle contenait toutefois plus qu'il n'était strictement nécessaire: d'ailleurs les matériaux employés étaient encore loin d'être du bismuth cristallisé homogène. C'est ce qui m'engagea à reprendre ces investigations sous forme complète en 1900, dans des conditions particulièrement favorables parce que j'avais alors à ma disposition des matériaux beaucoup plus convenables. En principe les résultats de 1897 ont été pleinement confirmés; mais de nouvelles particularités me permirent de simplifier considérablement l'explication donnée. Je communiquerai les premières recherches dans l'ordre chronologique, mais je n'en tirerai que les conclusions indispensables

---

[1]) *Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, 30 juin 1900, p. 188.

pour l'explication des phénomènes, explication que je ne donnerai complètement qu'à propos de la deuxième série d'expériences.

§ 2. *Mise à l'épreuve d'un barreau taillé normalement à une plaque.* Les tentatives faites pour obtenir des plaques présentant une grande dissymétrie n'ont été particulièrement heureuses qu'une seule fois, notamment la toute première fois, et des plaques en apparence très regulières, comme la plaque cristalline *R* 6, n'offraient qu'une dissymétrie médiocre. Cependant, comme il n'y avait plus à douter de l'existence d'une relation entre l'augmentation de résistance dans les directions cristallines principales et la dissymétrie, la seule explication possible de cette contradiction apparente était que la façon de couler les plaques favorisait surtout un mode de cristallisation, où la direction aux propriétés les plus remarquables était perpendiculaire au plan de la plaque; de cette manière, en effet, les observations ne nous apprennent rien, ou fort peu, au sujet de cette direction. Comme il restait encore un fragment de l'échantillon cristallin qui avait fourni la plaque *R* 6 et les deux barreaux dont il a été question au Chap. III § 3 (3), cette prévision a pu être immédiatement mise à l'épreuve en répétant les expériences sur un barreau, taillé dans le même échantillon dans une direction perpendiculaire aux deux autres, donc aussi perpendiculaire au plan de clivage (principal). Or l'expérience apprit que ce barreau présentait non seulement une résistance spécifique beaucoup plus grande, mais aussi une bien plus grande augmentation magnétique de la résistance. Ainsi, tandis que le barreau n° 2 présentait en dehors du champ une résistance de 154000 unités C. G. S. avec une augmentation magnétique de 7,4 %, les nombres correspondants pour le nouveau barreau (n° 3) étaient 176000 et 12,2 %. Une différence dans la résistance en dehors du champ avait déjà été observée en 1855 par Matteucci[1]), qui donna comme rapport des conductibilités du bismuth dans une direction perpendiculaire au plan de clivage principal et dans une direction parallèle à ce plan 1 : 1,16.

La prévision était ainsi confirmée, du moins pour la plaque *R* 6, puisque en tous cas les différences entre le barreau n° 3 et l'un des barreaux 1 ou 2 étaient beaucoup plus grandes qu'entre les deux derniers.

---

[1]) *Comptes rendus*, 40, 541 et 914, 1855.

Ces expériences ont fait voir en outre que la résistance en dehors du champ magnétique devrait aussi être le sujet de nouvelles investigations.

Il paraissait maintenant intéressant de chercher à obtenir des plaques où la direction de la résistance maxima en dehors du champ serait parallèle aux faces planes; dans de pareilles plaques on pourrait s'attendre à trouver une forte dissymétrie. L'investigation de ces plaques devrait être complétée ensuite par celle de trois barreaux, taillés dans les directions principales. Les irrégularités qui furent observées dans le cours de ces recherches m'engagèrent à déterminer aussi le coefficient de HALL.

§ 3. *Plaques et barreaux taillés dans un bloc de fonte de bismuth. Régularité insuffisante.* Aucun des fragments cristallins que j'avais à ma disposition n'était assez grand pour y tailler une plaque dont les faces latérales fussent perpendiculaires au plan de clivage principal et qui présentât ainsi une direction de résistance maxima, parallèle à ces faces. Il fallait donc essayer de couler une pareille plaque; eu égard à l'hypothèse, énoncée au § 2, que par le procédé de coulée ordinaire la direction de résistance maxima serait après la solidification perpendiculaire à la surface libre horizontale de la masse fondue, je me suis proposé de couler de la même façon des blocs de bismuth. J'ai fondu à cet effet ± 300 gr. de bismuth dans une capsule en porcelaine, et j'ai laissé refroidir la masse de la manière décrite au Chap. I, § 4.

Si l'on se figure le bloc ainsi obtenu disposé de telle sorte que la surface plane supérieure soit horizontale, j'y ai fait tailler:

1°. une plaque ronde à faces latérales verticales ($R\,7$),

2°. une plaque ronde à faces latérales horizontales ($R\,8$),

3°. dans la masse immédiatement contigue à la plaque $R\,7$ deux barreaux verticaux et deux autres horizontaux (1, 2, I, II).

4°. Un barreau horizontal (3), perpendiculaire aux précédents, dans la masse contigue à la plaque $R\,8$.

Cette fois la prévision relative à la direction de la plus grande résistance ne fut pas confirmée, mais je reconnus aussi que le bloc de fonte n'était pas suffisamment homogène. La plaque $R\,7$ avait, il est vrai, ses axes de symétrie dans la direction des barreaux 1 et I, comme c'eût d'ailleurs été le cas si la prévision avait été confirmée, mais la plaque $R\,8$ présentait une dissymétrie presque aussi grande quand on faisait coïncider la droite de jonction des électrodes primaires avec la direction

correspondant au barreau 3. Les deux plaques n'offraient qu'une dissymétrie médiocre. Tandis que pour la plaque $R\,2$ et dans un champ de 8600 unités C. G. S. $k_1 - k_2$ atteignait 12600, et 4900 pour la plaque $R\,3$ placée dans un champ de 8500 unités, cette différence n'était que de 4100 environ pour $R\,7$ dans un champ de 7700, et 3700 environ pour $R\,8$ dans un champ de 7500. Si la direction de la plus grande résistance avait partout coïncidé avec l'axe du barreau 1, la plaque $R\,8$ n'aurait pas présenté de dissymétrie du tout.

Un autre résultat tout à fait imprévu était que pour $R\,8$ le coefficient de Hall était bien plus grand que pour $R\,7$. Nous reviendrons tantôt sur cette circonstance.

§ 4. *Irrégularités dans l'augmentation de la résistance, indiquant une différence du coefficient de* Hall *pour différentes directions dans le cristal.* Dans l'examen de l'augmentation de la résistance dans les barreaux, la première chose qui attira l'attention était que les valeurs, observées dans les deux directions opposées du champ magnétique (Aim. *A*, Aim. *B*), qui était toujours perpendiculaire à une des faces latérales, étaient parfois très différentes, bien plus même que ce n'était le cas pour les barreaux 1 et 2 (Merck) dont il a été question au Chap. III, § 3 (3). C'est ainsi que nous avions trouvé pour le barreau n° II, dans un champ de 7700 unités:

	Aim. *A*	Aim. *B*	Moyenne
Augmentation	41,2 %	23,6 %	32,4 %;

de même le barreau n° 2 donna, dans le même champ,

	37,9 %	10,5 %	24,2 %.

Avec les connaissances que nous avions alors de l'effet Hall il nous semblait impossible d'attribuer ces différences à des courants de Hall. Les deux électrodes de résistance se terminaient en effet sur la même face latérale, notamment la face inférieure. Si le barreau avait été très long en comparaison de sa section et partout également épais, l'effet Hall aurait dû produire aux deux électrodes exactement le même changement de potentiel. Mais, maintenant que les barreaux étaient longs d'environ 16 mm. et larges de 4 mm., tandis que les électrodes de résistance étaient distantes d'environ 5 mm. des électrodes primaires les plus rap-

prochées, on pouvait bien s'attendre à quelque différence, mais pas à des différences qui nécessiteraient pour leur explication, comme dans le dernier cas, une différence dans l'effet HALL presqu'aussi grande que l'effet total que l'on observerait si les électrodes étaient placées sur les faces *inférieure* et *supérieure*, et si le coefficient de HALL était celui de *R* 7. Et pourtant *l'effet* HALL était pour ainsi dire *la seule perturbation* qui satisfît à la condition de *changer de signe aussi bien avec le courant principal qu'avec le courant d'aimantation*; dans les deux directions du courant principal on observa notamment toujours la même valeur.

Afin de s'assurer maintenant en premier lieu que *la cause de ces différences ne résidait pas dans la méthode d'expérimentation*, et de chercher si possible la nature du phénomène, nous avons observé:

a) avec des courants principaux d'intensités différentes,

b) dans quatre positions (1, 2, 3 et 4), obtenues en faisant tourner les barreaux chaque fois de 90° autour de la droite de jonction des électrodes principales,

c) dans quatre positions correspondantes obtenues par permutation des faces antérieure et postérieure (par rapport à un même pôle), donc permutation de droite et gauche,

d) dans les mêmes positions, après avoir réduit de moitié les dimensions transversales,

e) avec une plaque de bismuth électrolytique.

Ces observations ont donné les résultats suivants:

a) Les résultats sont indépendants de l'intensité et de la direction du courant.

b) Pour le barreau n° II:

Position	Aim. *A*	Aim. *B*	Moyenne	Différence
1	41,2 %	23,6 %	32,4 %	+ 17,6
2	12,2	32,1	22,2	— 19,9
3	37,1	25,0	31,0	+ 12,1
4	11,5	39,8	25,7	— 28,3

c) Pour le même barreau:

1	20,7	34,0	27,4	— 13,3
2	31,8	16,6	24,2	+ 15,2
3	18,6	34,8	26,7	— 16,2
4	41,7	10,8	26,2	+ 30,9

d) Pour le même barreau:

Position	Aim. *A*	Aim. *B*	Moyenne	Différence
1	28,6 %	35,8 %	32,2 %	— 7,2
2	28,7	20,8	24,7	+ 7,9
3	27,6	31,0	29,3	— 3,4
4	32,0	19,7	25,8	+ 12,3

e) Dans les deux directions d'aimantation (*A* et *B*) l'augmentation de la résistance était absolument la même.

A propos de ce qui précède nous remarquons:

1°. Concordance entre les positions 1 et 3 ou 2 et 4; différence entre 1 et 2 ou 3 et 4. Dans les positions 2 et 4 la moyenne est toujours plus basse.

2°. Par permutation des faces antérieure et postérieure la différence change de signe. Les valeurs particulièrement basses ou élevées s'observent maintenant avec l'aimantation contraire.

3°. Dans l'observation *d* les différences sont devenues en moyenne au moins deux fois plus petites.

Nous avons trouvé une *explication* de ces particularités dans l'observation du phénomène de Hall dans les plaques *R* 7 et *R* 8. Tandis que *R* 7 donnait 3,36 comme constante de Hall, dans un champ de 7700 unités C. G. S., *R* 8 donnait 6,39 dans le même champ, donc à peu près deux fois autant. Nous admettons comme raison de cette différence que dans l'observation avec *R* 8 les directions cristallines étaient autrement placées, par rapport à la force magnétique, que dans les observations avec *R* 7. Les différences entre les barreaux eux-mêmes prouvent suffisamment que la cristallisation du bismuth n'était pas suffisamment régulière. Or, si l'on admet que la direction des cristaux n'est pas la même d'une extrémité à l'autre d'un même barreau, on conçoit que l'on puisse avoir à l'une des extrémités un effet Hall deux fois aussi grand qu'à l'autre, et que l'effet Hall total dans la plaque *R* 7 puisse troubler les déterminations de résistance. Si l'on fait tourner le barreau de 90° autour de son axe longitudinal on doit observer le plus petit effet Hall à l'endroit où l'on avait d'abord observé le plus grand, du moins si dans une même section transversale les cristaux sont à peu près parallèles; dans le bloc primitif de bismuth les positions de *R* 7 et *R* 8 différaient notamment aussi de 90°, ce qui explique le changement

de signe de la différence. Si l'on permute les faces antérieure et postérieure, on observe l'effet Hall le plus faible à l'électrode où l'on observait d'abord l'effet le plus fort (les électrodes de résistance se terminent sur la face inférieure); ici encore la différence change donc de signe. Si les dimensions transversales deviennent deux fois plus petites, la résistance devient quatre fois plus grande, mais l'effet Hall ne devenant que deux fois plus grand, l'influence perturbatrice devient relativement deux fois plus petite.

Les observations avec les autres barreaux ont confirmé cette explication; en général elles offraient les mêmes particularités. Nous mentionnerons encore les observations *b* et *d* avec le barreau n° I.

	Position	Aim. *A*	Aim. *B*	Moyenne	Différence
b)					
	1	33,9	30,6	32,3	+ 3,3
	2	24,3	35,1	29,7	— 10,8
	3	35,9	27,6	31,7	+ 8,3
	4	24,6	31,8	28,2	— 7,2
d)					
	1	32,5	30,6	31,5	+ 1,9
	2	29,6	28,2	28,9	+ 1,4
	3	34,1	30,8	32,4	+ 3,3
	4	29,7	27,8	28,8	+ 1,9

Bien que dans *d* la différence n'ait pas changé de signe dans tous les cas, les différences sont néanmoins devenues si petites que nous ne devons pas y voir une contradiction avec l'explication précédente. En effet, du moment que la différence entre les deux extrémités devient très faible, il se peut que les différences dans *une même section* deviennent prépondérantes.

§ 5. *Preuve que le coefficient de* Hall *dépend de la position des directions cristallines par rapport à celle de la force magnétique.* Il restait encore à prouver maintenant que l'effet Hall, mesuré dans un même morceau de bismuth, peut réellement varier avec la position que l'une ou l'autre direction dans ce morceau prend par rapport à la force magnétique. A cet effet j'ai déterminé directement l'effet Hall chez les mêmes barreaux, en les plaçant dans un petit cadre d'ébonite con-

struit exprès, dans les positions 1, 2, 3 et 4 (voir p. 433). Conformément à mes prévisions, j'observai *dans plusieurs cas des coefficients de* Hall *très différents.* Ainsi p. ex., pour le barreau n° I:

Position	Coefficient de Hall
1	1,77
2	7,77.

L'hypothèse de la page 434, relative à la cause de la différence des coefficients de Hall observés dans les plaques $R\,7$ et $R\,8$, se trouvait justifiée par ces observations, de sorte que nous pouvions aussi considérer comme exacte l'explication des différences apparentes de résistance qui s'en déduisait. Voilà pourquoi dans la suite nous avons toujours mis ces différences sur le compte de l'effet Hall, et, pour obtenir la valeur de la résistance dans des barreaux de bismuth, nous avons donc pris la moyenne des valeurs obtenues dans les deux directions du champ magnétique. Les différences entre les positions 1 et 3 ou 2 et 4 ne présentaient aucune régularité; c'est pourquoi j'ai pris aussi la moyenne des valeurs pour 1 et 3 et pour 2 et 4. Après avoir pris ces moyennes, il restait encore dans plus d'un cas une différence très notable entre les deux moyennes pour l'augmentation de la résistance; le barreau n° 1 p. ex. donnait

Position	Augmentation de la résistance
1	21,5
2	27,9

On voit ainsi que *la plus petite augmentation de la résistance s'observe dans cette position où l'effet* Hall *aussi est le plus faible.*

§ 6. *Résultats obtenus avec des fragments cristallins plus réguliers.* Puisque ces barreaux de bismuth, quoique n'étant pas encore bien homogènes, présentaient déjà des phénomènes assez réguliers, on pouvait s'attendre à observer des différences beaucoup plus régulières encore avec des barreaux taillés dans une masse cristalline encore plus homogène. Un des fragments cristallins que j'avais reçus de la „*Königliches Blaufarbenwerk Oberschlema*" me parut convenir tout particulièrement pour y tailler de pareils barreaux. J'y ai découpé un barreau long de 16 mm. et de même section que les précédents, dont les faces latérales

étaient deux à deux parallèles ou perpendiculaires au plan de clivage principal; je le noterai (5); un autre barreau (6) fut découpé avec ses faces latérales comme le précédent, mais avec ses arêtes perpendiculaires aux précédentes, et pris aussi long que le permettait l'échantillon (± 8 mm.); un troisième encore (4) avait toutes ses faces latérales perpendiculaires au plan de clivage principal, tandis que les arêtes des faces terminales étaient parallèles ou perpendiculaires aux arêtes des barreaux précédents (sa longueur était aussi d'environ 8 mm.).

L'aperçu général des résultats sera donné au § 6; je ne mentionnerai ici que les observations d'augmentation de résistance effectuées avec les barreaux 4 et 5.

	Position	Aim. *A*	Aim. *B*	Moyenne	Différence
N°. 4.	1	40,9	28,0	34,4	+ 12,9
	2	23,2	36,2	29,7	— 13,0
	3	37,9	26,3	32,1	+ 11,6
	4	29,1	37,5	33,3	— 8,4
N°. 5.	1	17,3	17,7	17,5	— 0,5
	2	28,1	27,1	27,6	+ 1,0
	3	17,2	17,6	17,4	— 0,4
	4	27,9	28,3	28,1	— 0,4.

Tandis que pour 4 les moyennes ne présentent que des différences petites et irrégulières, pour 5 ces différences sont grandes et très régulières. La dernière colonne nous apprend que le barreau n° 4 présente une cristallisation irrégulière dans le sens de la longueur.

Finalement j'ai soumis encore une fois à l'expérience les barreaux n°s. 1, 2 et 3 taillés dans le fragment cristallin de M. Merck, en leur donnant aussi les mêmes positions. Je donnerai comme exemple les observations faites à l'aide des barreaux 1 et 2.

	Position	Aim. *A*	Aim. *B*	Moyenne	Différence
N°. 1.	1	6,7	6,3	6,5	+ 0,4
	2	15,1	14,5	14,8	+ 0,6
	3	7,1	5,9	6,5	+ 1,2
	4	15,6	14,4	15,0	+ 1,2

	Position	Aim. *A*	Aim. *B*	Moyenne	Différence
N°. 2.	1	9,9	6,7	8,3	+ 3,2
	2	19,2	17,8	18,5	+ 1,4
	3	7,3	7,3	7,3	0
	4	17,7	18,5	18,1	— 0,8

Ces deux barreaux, qui sont placés de la même façon par rapport à la direction de résistance maxima (direction du n° 3), ne présentent entre eux que de faibles différences, beaucoup plus faibles que pour des positions différentes de 90° dans un *même* barreau.

§ 7. *Influence de la position de l'axe cristallographique principal.* Résumant les résultats que nous venons de mentionner, nous avons trouvé que les phénomènes observés dans le bismuth s'expliquent en admettant qu'il y a une direction dans laquelle les propriétés sont autres que dans toute direction perpendiculaire. C'est là une circonstance que des observations antérieures faisaient prévoir.

On sait que le bismuth cristallise dans le systeme hexagonal, notamment en rhomboèdres qui s'écartent fort peu de cubes. L'axe principal joint les deux angles solides les plus aigus et est perpendiculaire au plan de clivage principal (le plan de base). Cet axe principal coïncide avec la „magne-crystal-axis" de FARADAY. D'après MATTEUCCI c'est aussi l'axe de résistance maxima, ce que mes mesures ont confirmé.

Nous avons vu que la position de *cet* axe a aussi une grande influence sur les phénomènes que le bismuth présente dans un champ magnétique. Le phénomène de HALL, observé dans un plan perpendiculaire aux lignes de force, aussi bien que l'augmentation magnétique de la résistance, mesurée dans ce même plan, sont notablement plus faibles lorsque l'axe principal est parallèle aux lignes de force.

Les tableaux suivants justifient cette assertion. Les plans de clivage étant bien développés, la position de l'axe principal pouvait aisément être déterminée dans les fragments cristallins. Dans les fragments de fonte de bismuth, nous n'avions pas ce moyen pour déterminer l'axe principal, dont nous avons alors adopté comme direction celle du barreau qui présentait la plus grande résistance spécifique (3). Ce que nous venons de dire permettait cependant de prévoir que, par suite de l'homogénéité imparfaite de la masse, la régularité des résultats laisserait à désirer.

Bismuth fondu (§ 3).

N°.	Résistance spécifique hors du champ.			
	Axe // courant		Axe ⊥ courant	
3	$1{,}47.10^5$			
1, 2, I, II			$1{,}30.10^5$	
	Augmentation de la résistance en % (Champ 7700).			
	Axe // force magnétique		Axe ⊥ force magnétique	
1	22,0		27,9	
2	25,4		28,5	
II	25,0		29,6	
I	32,6		28,6	
3			33,5	
	Coefficient de Hall.			
	Axe // force magnétique		Axe ⊥ force magnétique	
1	1,77	3,87 (1, 2, II, I)	7,77	
2	3,36		8,73	
II	5,12		4,78	6,53 (II, I, 3)
I	5,22		5,65	
3			9,17	
R 7	3,36			
R 8			6,39	

Bien qu'il existe encore des écarts considérables, on reconnaît pourtant distinctement que la direction admise comme axe principal jouit des propriétés énoncées. La moyenne 3,87 des constantes de Hall pour les quatre barreaux 1, 2, I et II, dans une position qui correspond à

celle de la plaque $R\,7$ entre les pôles, ne s'écarte pas considérablement de la valeur 3,36 trouvée avec $R\,7$; de même la moyenne 6,53 s'accorde bien avec la valeur 6,39 pour $R\,8$. Le barreau n° 1, qui avait présenté les plus nettes différences pour l'augmentation de la résistance, a donné aussi les valeurs les plus différentes pour le coefficient de HALL. Par contre il nous faut admettre que dans I l'axe principal n'avait pas la position admise.

Les différences trouvées pour l'augmentation de la résistance, dans la première colonne, doivent servir à expliquer la dissymétrie observée dans $R\,7$. Si nous en formons deux moyennes: 23,7 pour 1 et 2, et 28,3 pour I et II, nous obtenons une différence de 4,6 %. Or, dans les deux directions la résistance primitive était de $1,30.10^5$; $k_1—k_2$ est donc, dans le champ magnétique, égal à 6000, et au § 3 de ce chapitre nous avons donné ± 4100 comme résultat des mesures. L'accord est suffisant, surtout si l'on songe à ce que les barreaux I et II ont été pris, dans le bismuth fondu, plus près de la surface que la plaque elle-même. Une importance plus grande a d'ailleurs cette observation que le *signe* de la dissymétrie correspondait à celui des différences trouvées.

A propos de l'augmentation de la résistance, dans le cas où l'axe principal est perpendiculaire à la force magnétique, on pourrait encore distinguer entre des positions où cet axe est parallèle au courant et d'autres où cet axe y est perpendiculaire. Le premier cas s'est présenté chez le barreau n° 3, et nous y avons en effet trouvé une plus grande augmentation de la résistance; il serait toutefois prématuré d'en tirer déjà quelque conclusion.

Fragment cristallin d'Oberschlema.

N°.	Résistance spécifique hors du champ.	
	Axe // courant	Axe ⊥ courant
4	$1{,}46.10^5$	
5		$1{,}22.10^5$
6		$1{,}56.10^5$?
	Augmentation de la résistance en % (Champ 7700).	
	Axe // force magnétique	Axe ⊥ force magnétique
5	17,5	27,9
6	26,8	29,5
4		32,3
	Coefficient de HALL.	
	Axe // force magnétique	Axe ⊥ force magnétique
5	0,96	7,37
6	4,43	7,81
4		7,39

Les propriétés dont il a été question tantôt s'observent déjà beaucoup plus nettement dans les barreaux 4 et 5, et même pour les trois phénomènes. Le barreau n° 6 présentait une fente, de sorte que les observations faites avec lui sont beaucoup moins certaines. On y observe néanmoins encore une influence de la position de l'axe. Chez le n° 4 l'augmentation de résistance, donnée dans la deuxième colonne, est de nouveau un peu plus grande.

Fragment cristallin de M. Merck.

N°.	Résistance spécifique hors du champ.	
	Axe // courant	Axe ⊥ courant
3	$1{,}72.10^5$	
1		$1{,}49.10^5$
2		$1{,}54.10^5$
	Augmentation de la résistance en % (Champ 7700).	
	Axe // force magnétique	Axe ⊥ force magnétique
1	6,5	14,9
2	7,7	18,3
3		16,2
R 6	± 9,0	
	Coefficient de Hall.	
	Axe // force magnétique	Axe ⊥ force magnétique
1	1,28	7,30
2	1,47	8,72
3		6,58
R 6	± 2,00	

La circonstance que dans ce bismuth la résistance est en moyenne plus grande et l'augmentation de résistance plus petite est peut-être causée par le refroidissement plus rapide. Ici l'augmentation de résistance du n° 3 dans la deuxième colonne est un peu plus petite que pour 2. Un désavantage de ces barreaux comme des précédents était que quelques-uns d'entre eux étaient à peine plus longs que la distance des électrodes de résistance, et que l'on n'était pas absolument certain que

le courant passait partout précisément dans le sens de la longueur. Le n° 3 n'avait que 7 mm. de longueur environ.

§ 8. *Reprise et extension des recherches à l'aide de matériaux mieux cristallisés.* Les §§ précédents ont clairement prouvé que dans un cristal de bismuth il ne saurait être question d'*un* coefficient de HALL, ou d'*une* augmentation de la résistance dans un champ magnétique; nous avons vu au contraire que ces grandeurs sont dépendantes à un haut degré de la position de l'axe cristallographique par rapport aux lignes de force magnétiques et à la direction du courant. On ne pouvait toutefois arriver à la connaissance complète de ces relations, en particulier pour ce qui regarde la résistance, qu'en faisant aussi des observations dans lesquelles *la direction du courant serait parallèle à la force magnétique.* En reprenant les recherches en 1900, j'ai donc déterminé de nouveau l'augmentation de résistance des barreaux n°s. 1, 2 et 3 MERCK, en les plaçant dans le champ magnétique avec leur axe longitudinal parallèle aux lignes de force.

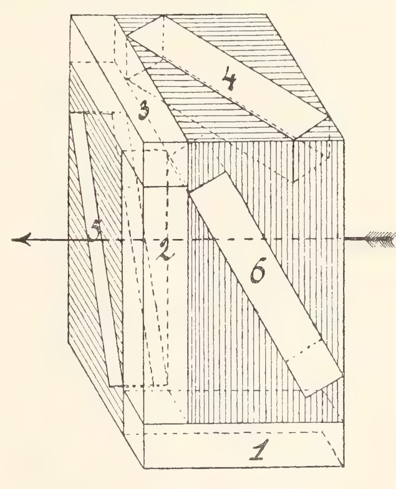


Fig. 9.

Les résultats obtenus avec ces barreaux m'ont fait désirer vivement de reprendre ces expériences avec des matériaux mieux cristallisés encore. Or, les résultats remarquables, obtenus par M. F. LOUIS PERROT de Genève, relativement aux constantes thermo-électriques du bismuth cristallisé[1]), m'engagèrent à m'adresser à lui. C'est avec la plus grande bienveillance qu'il a mis à ma disposition un des prismes de bismuth[2]) qu'il a découpés lui-même avec grand soin dans un bloc lentement refroidi.

Dans ce prisme, j'ai découpé un certain nombre de barreaux dont les positions, par rapport au prisme primitif, se reconnaissent à la fig. 9. La flèche représente l'axe principal, déterminé par M. PERROT en s'appuyant

[1]) *Arch. des Sc. phys. et nat.*, (4), 6, 105 et 229, 1898; (4), 7, 149, 1899.
[2]) *ibidem*, (4), 6, 121, 1898; prisme A.

sur la position des plans de clivage et caractérisé par les propriétés thermo-électriques. Les barreaux 1, 2 et 3 ont été découpés suivant les arêtes; 4, 5 et 6 avec leur axe longitudinal parallèle à une des faces latérales du prisme, mais sous des angles de 30° ou 60° par rapport aux arêtes de ces faces. Plus tard j'ai y découpé encore un septième barreau, correspondant dans sa position primitive autant que possible avec le n° 6. De ce dernier barreau l'effet HALL n'a pas été déterminé. Le n° 1 est donc parallèle à l'axe principal, les n°s 2, 3 et 5 y sont perpendiculaires, enfin les n°s 4, 6 et 7 sont inclinés à 60° sur l'axe.

Ainsi que l'on pouvait s'y attendre, les propriétés de 2, 3 et 5 présentent beaucoup d'analogie, de même que celles de 4, 6 et 7; parmi ces groupes nous pouvons prendre spécialement comme représentants les barreaux 5 et 7, comme nous le verrons d'ailleurs dans la suite.

§ 9. *Observations relatives au phénomène de* HALL *dans des cristaux de bismuth.* Les cristaux: n° 1, dont l'axe longitudinal est parallèle à l'axe principal, et n°s 2, 3 et 5, dont les axes longitudinaux et deux des faces latérales sont perpendiculaires à cet axe, ont été soumis à l'expérience dans quatre positions différentes, choisies de telle façon que l'axe longitudinal (dans la direction du courant) fût toujours horizontal et perpendiculaire aux lignes de forces de l'électro aimant horizontal lui-même; dans chacune de ces positions une des faces latérales du barreau devenait à son tour la face horizontale supérieure. Chez le n° 1 l'axe principal était donc toujours perpendiculaire aux lignes de force (position ⊥), tandis que chez les n°s 2, 3 et 5 cet axe devenait successivement perpendiculaire et parallèle à ces lignes de force (position //) [1]. Pour plus de clarté nous ne mentionnerons pas les différences entre les résultats pour les quatre positions du n° 1, et les deux positions // et ⊥ des autres barreaux, et nous nous contenterons de donner les valeurs moyennes. Ces différences proviennent très probablement [2]) de petites irrégularités dans la cristallisation, et de petits écarts de la position exacte pendant les observations; elles ne sont du reste pas comparables aux différences entre les positions // et ⊥.

Toutes les observations ont été réduites aux mêmes champs magnétiques et à la même température (15° C.).

---

[1]) Ces signes ont été pris conformes à ceux de M. PERROT.

[2]) Voir Chap. VI.

Coefficient de Hall R.

N°.	Champ magnétique.			
	4600		2600	
	⊥	//	⊥	//
1	— 8,0	—	— 10,2	—
2	— 10,6	— 0,2	— 12,6	— 0,7
3	— 8,8	0,0	— 11,1	— 0,4
5	— 8,2	+ 0,6	— 10,6	— 0,1

Un seul coup d'œil jeté sur les colonnes verticales et les positions correspondantes ⊥ et // dans une ligne horizontale suffit pour nous convaincre de ce que la dépendance précédemment observée du coefficient de Hall de la position de l'axe principal par rapport aux lignes de force magnétiques est non seulement confirmée, mais est même plus forte que nous ne l'avions observé jusqu'ici.

De plus les observations avec le n° 5 conduisent à la conclusion suivante: *Un barreau de bismuth découpé perpendiculairement à l'axe cristallographique,* et placé dans un champ de ± 5000 unités C. G. S., *présente, quand l'axe est perpendiculaire aux lignes de force, un coefficient de* Hall *de grandeur normale et de signe normal* (*négatif*) *; placé avec l'axe parallèle aux lignes de force il présente au contraire un coefficient plus petit et* **positif.**

De sorte que le même barreau, qui offre dans une des positions un effet Hall comme le nickel p. ex., présente après rotation de 90° autour de son axe longitudinal un effet Hall comme p. ex. le tellure et l'antimoine.

Les observations complètes dans la position // étaient:

Coefficient de Hall R //

N°.	Champ magnétique	
	4600	2600
2	— 0,17	— 0,78
	— 0,25	— 0,56
3	+ 0,18	— 0,11
	— 0,20	— 0,62
5	+ 0,63	+ 0,21
	+ 0,62	+ 0,40

On voit que la nouvelle règle n'est pas confirmée quant au signe positif dans une des positions du n° 3 et dans les deux positions du n° 2. Je vais exposer maintenant les raisons pour lesquelles je considère néanmoins comme normaux les résultats obtenus avec 5.

1°. On n'a pas encore la certitude de l'homogénéité absolue du cristal primitif, bien qu'il soit sans aucun doute le plus régulier de tous les fragments de bismuth dont on ait jamais déterminé l'effet Hall. M. Perrot accorde d'ailleurs la possibilité de quelques petites irrégularités. S'il en est ainsi, il est probable qu'elles soient surtout notables aux arêtes, donc dans les barreaux 2 et 3. De plus, la différence relativement grande entre les valeurs de 2, dans des positions distantes de 180°, indique que ce barreau surtout n'était pas tout à fait régulier. Si l'on admet donc que la règle donnée au commencement de ce § est exacte, une irrégularité de la cristallisation ne peut affecter le coefficient de Hall dans la position // que d'une quantité négative, et il suffira d'une faible variation dans ce sens pour changer complètement le signe de ce coefficient.

2°. Puisque dans tous les cas une rotation de 90° modifie très considérablement le coefficient de Hall, la position des barreaux devrait

évidemment être réglée avec grande précision pour exclure toute erreur. Il n'est donc guère étonnant qu'avec des barreaux de 3 mm. de largeur environ la précision laissât encore quelque peu à désirer. Or, de même que la première cause d'erreur, cette nouvelle ne peut entrainer que la diminution des coefficients positifs, qui par là peuvent même devenir négatifs. Je présume que cette cause s'est fait valoir chez 3, surtout parce que dans une observation antérieure j'avais trouvé, dans la première position // une valeur positive aussi, il est vrai, mais plus petite que 0,18. Par contre la valeur + 0,63 trouvée pour 5 est la moyenne des deux valeurs + 0,62 et + 0,64, trouvées dans un intervalle de temps très rapproché.

Les observations concordent encore en ceci, que partout dans la position // une diminution de l'intensité du champ modifie le coefficient de Hall d'une quantité négative relativement très grande. C'est ce qui me fit présumer que le changement de signe de 2600 à 4600, observé pour 3, pourrait bien exister aussi pour les autres barreaux, mais entre d'autres limites. Pour 2 ce changement n'a pas encore été observé: on devrait opérer avec des champs plus intenses; mais pour 5 j'observai en effet, dans un champ de ± 1200 unités C. G. S., la valeur — 0,06 dans la première position //, et 0 dans l'autre, ce qui confirme ma prévision.

Je ne connais aucune cause d'erreur qui, dans ma méthode d'opérer, pourrait donner un coefficient de Hall positif *en apparence*. Ce n'est que dans le cas où la différence de température galvano-magnétique atteindrait une valeur notable dans un intervalle de temps beaucoup plus court que cela n'a lieu en réalité, p. ex. en une seconde, que l'on pourrait trouver une influence dans le sens voulu. Les observations n'ont jamais rien fait voir de la sorte, aussi une pareille perturbation me semble-t-elle improbable au plus haut point.

Revenons maintenant au premier tableau. Les nombres des colonnes ⊥ nous apprennent que les observations ne nous donnent aucune raison de distinguer entre les positions où le *courant* est parallèle à l'axe principal (comme dans 1), et celles où il lui est perpendiculaire (comme chez 2, 3 et 5). Cela rend probable que *la grandeur du coefficient de* Hall *dépend uniquement de l'angle entre l'axe principal et les lignes de force magnétiques.*

§ 10. *Forme de la relation entre le coefficient de* Hall *et l'angle formé*

par l'axe principal et les lignes de force. Afin d'établir la forme de cette relation, j'ai observé dans deux positions aussi les deux barreaux n°s. 4 et 6, où l'axe forme un angle de 60° avec deux paires de faces latérales et est parallèle aux autres.

Dans des substances isotropes on obtient l'effet HALL pour des courants dans un plan quelconque V, en formant le produit du coefficient de HALL (unique et déterminé) par la composante de la force magnétique perpendiculaire à ce plan. Ce résultat peut encore être considéré comme le produit de la force magnétique totale par *un coefficient de* HALL *propre au plan* V, coefficient que l'on obtiendrait en multipliant le coefficient pour une force normale par le cosinus de l'angle entre la véritable direction de la force et la normale au plan V. Nous allons maintenant appliquer le même principe à l'effet HALL dans un cristal de bismuth, et décomposons à cet effet la force magnétique en deux composantes, l'une parallèle, l'autre perpendiculaire à l'axe.

Représentons par R_1 le coefficient trouvé dans le cas d'un courant perpendiculaire à l'axe principal, et d'une force magnétique également perpendiculaire à cet axe, et par R_2 la valeur du coefficient si le courant est parallèle à l'axe et la force magnétique perpendiculaire. Si maintenant la force magnétique fait un angle α avec l'axe principal, l'hypothèse la plus simple consiste à admettre que l'effet HALL dans un plan perpendiculaire à M peut être décomposé en deux parties, dont l'une provient de la composante $M \cos \alpha$, parallèle à l'axe, et l'autre de la composante $M \sin \alpha$ perpendiculaire. Le coefficient de HALL R doit donc être exprimé par:

$$R = R_1 \cos^2\alpha + R_2 \sin^2\alpha.$$

Pour plus de simplicité nous n'avons pas tenu compte de la possibilité d'une dépendance de R_1 et R_2 de la force magnétique, comme c'est pourtant le cas chez le bismuth; toutefois, comme nous n'avons ici en vue qu'une approximation, cette simplification est sans inconvénient. Je ferai pourtant remarquer en passant que, pour cette raison, cette méthode pourrait conduire à des résultats inexacts chez une substance isotrope où R serait fonction de M.

D'après le tableau que nous venons de donner pour du bismuth cristallisé, la valeur de R_1 est très petite comparée à R_2; il suit de là que, à moins de considérer de très petites valeurs de α, l'on peut négliger le terme en R_1 (d'ailleurs incertain), et poser $R = R_2 \sin^2 \alpha$.

Dans le tableau suivant je donne les valeurs de R_2 et R, observées pour les barreaux 4 et 6 dans un champ 4600, ainsi que la valeur de $R_2 \sin^2\alpha$; la valeur de α est 30°.

N°.	R_2	R	$R_2 \sin^2 \alpha$
4	10,3	2,5	2,6
6	12,2	3,1	3,1

La concordance entre les valeurs observée et calculée de R est aussi bonne que l'on pouvait s'y attendre, de sorte que la simple hypothèse qui conduisait à la formule de R se trouve justifiée. Les valeurs de R_2 ne diffèrent pas considérablement de celles qui ont été trouvées avec les barreaux 1, 2, 3 et 5.

Si l'on met la formule pour R sous la forme:

$$1 = \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{R}}\right)^2 \cos^2\alpha}{\left(\frac{1}{\sqrt{R_1}}\right)^2} + \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{R}}\right)^2 \sin^2\alpha}{\left(\frac{1}{\sqrt{R_2}}\right)^2},$$

on reconnaît que l'on peut obtenir R en construisant un ellipsoïde de révolution sur $\frac{1}{\sqrt{R_1}}$ comme axe de révolution, parallèle à l'axe principal, et $\frac{1}{\sqrt{R_2}}$ comme deuxième et troisième axes; le rayon vecteur dans la direction de la force magnétique donne alors la valeur de $\frac{1}{\sqrt{R}}$ pour le plan perpendiculaire à la force.

§ 11. *La résistance du bismuth cristallin dans le champ magnétique et en dehors du champ.* La question que je me proposais de résoudre par des mesures à l'aide des barreaux taillés dans le cristal de M. PERROT, je l'ai posée d'une manière aussi générale que possible: Quelle est la résistance dans une direction quelconque, lorsque la force magnetique fait un angle quelconque avec l'axe principal?

Dans ces expériences il fallait donc déterminer les positions relatives

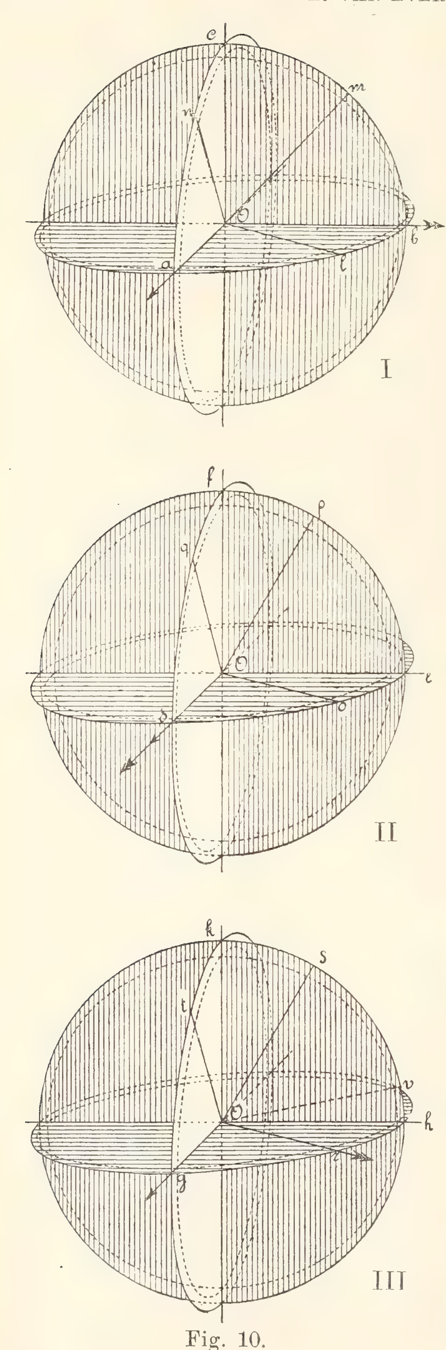


Fig. 10.

des trois directions : axe principal, force magnétique et courant. Dans les nos I, II et III de la fig. 10, l'axe principal a été indiqué par une flèche simple, la force magnétique par une flèche double, tandis que la direction du courant, coïncidant avec l'axe longitudinal du barreau, a été représentée par les rayons vecteurs *Oa*, *Ob*, *Oc*, etc.

J'ai tâché de trouver la solution du problème par une observation de résistance en dehors du champ magnétique, et en subdivisant ensuite les observations dans le champ en trois groupes :

I. Force magnétique perpendiculaire à l'axe principal.
II. Force magnétique parallèle à l'axe principal.
III. Force magnétique faisant un angle de 60° avec l'axe principal.

Pour les groupes I et II et pour la résistance en dehors du champ magnétique il était fort probable que la résistance dans une direction quelconque par rapport à l'axe pourrait être trouveé à l'aide d'un ellipsoïde décrit sur les axes de symétrie du cristal. Ces axes doivent en effet rester axes de symétrie, de

sorte que la relation entre la force électromotrice et l'intensité du courant peut être représentée par des équations de la forme:

$$X = r_1 u \qquad Y = r_2 v \qquad Z = r_3 w$$

Supposons maintenant qu'un courant I passe dans une direction faisant avec les axes Oa, Ob, Oc les angles α, β et γ; alors

$$u = I \cos \alpha \qquad v = I \cos \beta \qquad w = I \cos \gamma,$$

et la chute de potentiel E, dans la direction (α, β, γ), donnant la mesure de la résistance, est donneé par

$$E = X \cos \alpha + Y \cos \beta + Z \cos \gamma,$$

de sorte que

$$E = I(r_1 \cos^2 \alpha + r_2 \cos^2 \beta + r_3 \cos^2 \gamma) = r I$$

et

$$r = r_1 \cos^2 \alpha + r_2 \cos^2 \beta + r_3 \cos^2 \gamma.$$

Cette équation, mise sous la forme:

$$1 = \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{r}}\right)^2 \cos^2 \alpha}{\left(\frac{1}{\sqrt{r_1}}\right)^2} + \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{r}}\right)^2 \cos^2 \beta}{\left(\frac{1}{\sqrt{r_2}}\right)^2} + \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{r}}\right)^2 \cos^2 \gamma}{\left(\frac{1}{\sqrt{r_3}}\right)^2},$$

exprime que l'on peut trouver r par la construction d'un ellipsoïde ayant comme axes les racines carrées des conductibilités dans les trois directions principales.

Les mesures ont appris que les résistances peuvent en effet être déduites d'un pareil ellipsoïde, non seulement pour les groupes I et II, mais probablement aussi pour le groupe III.

Nous allons maintenant traiter successivement:

1°. la résistance en dehors du champ;

2°. les résistances suivant les axes pour les trois groupes dans le champ magnétique;

3°. les résistances dans d'autres directions, comparées aux valeurs calculées au moyen des résultats du 2° et à l'aide de la formule précédente pour r.

A. *La résistance en dehors du champ.* Pour tous les barreaux la résistance a été mesurée (d'après le méthode du Chap. I, § 6) au moins

quatre fois, c. à. d. avec les électrodes de résistance placées au moins une fois sur chacune des faces latérales; des nombres ainsi obtenus nous avons pris les moyennes. Le tableau suivant contient le résultat de ces mesures; r est exprimé en unités 10^{-5} C. G. S., la conductibilité λ en unités 10^{-6} C. G. S., donc $\sqrt{\lambda}$ en unités 10^{-3} C. G. S.

N°.	1	2	3	5	4	6	7
r	3,48	2,29	2,32	2,07	2,59	2,85	2,74
λ	2,87	4,37	4,31	4,80	3,86	3,51	3,65
$\sqrt{\lambda}$	1,70	2,09	2,08	2,20	1,96	1,87	1,91

On voit que la résistance du barreau n° 1, c. à. d. dans la direction de l'axe principal, est notablement supérieure à celle dans des directions perpendiculaires (n°s 2, 3 et 5). Comme des irrégularités dans la cristallisation ne peuvent que diminuer le rapport de ces résistances, nous devons admettre que le rapport 3,48 : 2,07 ou 1,68 : 1 des résistances des bâtonnets 1 et 5 se rapproche le plus du rapport des deux résistances principales d'un cristal parfait. (D'ailleurs les résultats pour l'effet Hall aussi ont prouvé que le barreau n° 5 était le plus régulier). Pour le bloc entier M. Perrot avait trouvé pour le rapport des forces thermoélectriques $\frac{//}{\perp}$ 2,00 en moyenne, donc un rapport du même ordre de grandeur.

Les différences entre les barreaux 2, 3 et 5 sont relativement faibles. Nous pouvons donc admettre que dans un cristal parfait elles disparaîtraient complètement, et l'ellipsoïde de conductibilité en dehors du champ magnétique serait de révolution. Comme axes de cet ellipsoïde nous prendrons les valeurs de $\sqrt{\lambda}$ pour 1 et 5, soit 1,70 et 2,20. C'est au moyen de ces valeurs que nous avons tracé les cercles et les ellipses de la fig. 10, où toutes les dimensions parallèles à l'axe principal ($\leftarrow$) ont été réduites dans le rapport de 2 à 1.

Il nous est maintenant possible de calculer la résistance des barreaux 4, 6 et 7; nous avons notamment $\alpha = 60°$, $\beta = 30°$ et $\gamma = 90°$, ou bien $\alpha = 60°$, $\beta = 90°$ et $\gamma = 30°$. Pour tous les trois nous avons donc:

$$r = 3{,}48 \cos^2 60° + 2{,}07 \cos^2 30° = 2{,}42.$$

Cette valeur est plus petite que celles qui ont été trouvées expérimentalement. Si inversement des nombres observés 2,59, 2,85 et 2,74 nous déduisons l'angle α, nous trouvons, au lieu de 60°, 53° pour le n° 4, 42° pour 6 et 46° pour 7. Il est toutefois incertain si ces écarts doivent être attribués exclusivement à des irrégularités dans la cristallisation. M. Perrot a trouvé notamment pour densité de ses quatre meilleurs prismes des nombres variant de 9,809 à 9,887, quoique le bismuth fût toujours de la même provenance et eût toujours été traité de la même façon; il a d'ailleurs observé des densités différentes dans un même bloc de fonte. Il n'est donc pas impossible que dans les prismes la densité varie d'un point à un autre, et que par conséquent il en soit de même de la résistance, comme M. Perrot l'a du reste fait remarquer lui-même [1]). D'ailleurs, les résultats obtenus avec 6 et surtout avec 7 étaient presque toujours plus satisfaisants que ceux obtenus avec le n° 4.

B. *Les résistances suivant les axes dans le champ magnétique.* Nous avons tout d'abord déterminé l'augmentation de résistance pour les directions avec lesquelles pourraient coïncider les axes de l'ellipsoïde de conductibilité. Si la force magnétique est parallèle à l'axe principal du cristal, l'ellipsoïde est de révolution, et il suffit alors de déterminer la résistance dans la direction de l'axe et dans une direction perpendiculaire à cet axe. Si la force magnétique est perpendiculaire a l'axe principal, il nous faudra évidemment choisir pour axes les directions de l'axe et de la force magnétique, et une troisième perpendiculaire aux deux premières. Dans le cas d'une force magnétique oblique par rapport à l'axe, la direction perpendiculaire à ces deux autres sera certainement encore axe de symétrie; dans le plan déterminé par l'axe principal et la force magnétique j'ai essayé si je pouvais prendre comme axes l'axe principal et la direction perpendiculaire.

Dans les expériences on peut prendre à volonté un des barreaux 2, 3 ou 5, à condition toutefois de régler convenablement les directions relatives de l'axe principal, de la force magnétique et du courant.

Provisoirement nous ne donnerons que les augmentations de résistance exprimées en pourcents, et toujours dans un champ de 4600 unités C. G. S. et à 15° C.

---

[1]) *loc. cit.*, p. 255.

Groupe I. Fig. 10 *I. Force magnétique perpendiculaire à l'axe.*

N°.	Direction.		
	Oa	*Ob*	*Oc*
1	13,0		
2		5,1	9,9
3		5,0	8,4
5		4,5	8,0

Les nombres placés sous *Oa* et *Ob* sont des moyennes de quatre positions correspondantes, ceux placés sous *Oc* des moyennes de deux positions; les divergences entre les nombres relatifs à des positions correspondantes étaient généralement très faibles.

Pour la construction du nouvel ellipsoïde (pointillé) j'ai pris comme valeurs des nouveaux axes:

$$(Oa)\,p_1{}^{90} = 1{,}60 \quad (Ob)\,p_2{}^{90} = 2{,}16 \quad (Oc)\,p_3{}^{90} = 2{,}12.$$

L'ellipsoïde de conductibilité a maintenant trois axes inégaux. Dans un plan perpendiculaire à la force magnétique les résistances n'augmentent donc pas dans une même proportion. Nous reviendrons tantôt sur l'importance de ce résultat pour l'explication de la dissymétrie. Pour ne pas nuire à la clarté de la figure j'ai doublé les différences entre les nouveaux axes et les anciens.

Groupe II. Fig. 10 *II. Force magnétique parallèle à l'axe.*

N°.	Direction.	
	Od	*Oe* ou *Of*
1	2,5	
2		5,0
3		4,4
5		2,9

Le nombre sous *Od* est la moyenne de quatre observations, les autres de deux.

Théoriquement il n'existe aucune différence entre les n°s 2, 3 et 5 et les positions *Oe* et *Of*; les nombres qui s'y rapportent ont donc été réunis dans une même colonne. L'ellipsoïde reste donc de révolution, et la variation totale est bien moins considérable que dans le groupe précédent. Faisant usage des valeurs pour 1 et 5, les axes deviennent ici 1,68 et 2,17. La valeur pour 1 et la moyenne des valeurs pour 2 et 3 donneraient 1,68 et 2,15. Pour construire la figure j'ai choisi comme nouveaux axes:

$$(Od)\, p_1{}^0 = 1{,}68 \qquad (Oe,\ Of)\, p_2{}^0 = p_3{}^0 = 2{,}16.$$

Pour garder la netteté de la figure il était nécessaire de rendre ici les variations quatre fois plus grandes.

Groupe III. Fig. 10 *III. Force magnétique inclinée à* 60° *sur l'axe principal.*

N°.	Direction.		
	Og	*Oh*	*Ok*
1	11,2		
2		4,1	9,1
5		4,0	7,6

Ici l'ellipsoïde a de nouveau trois axes inégaux. Faisant usage des valeurs pour 1 et 5, les axes deviennent:

$$(Og)\, p_1{}^{60} = 1{,}61 \qquad (Oh)\, p_2{}^{60} = 2{,}16 \qquad (Ok)\, p_3{}^{60} = 2{,}12,$$

peu différents comme on voit de ceux du groupe I. Ici encore les différences ont été doublées sur la figure.

Nous ferons voir tantôt que les résistances dans d'autres directions peuvent être convenablement calculées à l'aide d'ellipsoïdes construits sur les axes que nous venons de déterminer. Il y a toutefois lieu de rappeler maintenant l'explication théorique de la dissymétrie du phénomène de Hall, donnée par M. Lebret, et mentionnée au Chap. II, § 4. Comme cause de la dissymétrie il y a été admis une augmentation différente de la résistance dans le champ magnétique, dans deux directions perpendiculaires entre elles. Au § 3, 3 du Chapitre III nous avons fait voir que ce phénomène existait réellement et suffisait pour expliquer la dissymétrie observée. Les résultats que nous venons de communiquer maintenant font voir que dans tous les cas où l'axe principal *ne* coïncide *pas* avec la force magnétique, on peut s'attendre à trouver une pareille différence d'augmentation de résistance; l'existence générale d'une dissymétrie dans des plaques de *fonte* de bismuth est ainsi expliquée [1]).

C. *Résistances suivant d'autres directions dans le champ magnétique.* Au § 6 nous avons constaté de notables différences entre les résultats obtenus avec des barreaux correspondants, même en dehors du champ magnétique; il ne serait donc guère raisonnable de comparer directement avec les résistances observées dans ce § les valeurs calculées, puisque dans la plupart des cas ces calculs sont basés sur des expériences faites avec *d'autres* barreaux. Une preuve plus convaincante peut être attendue de la comparaison des valeurs observée et calculée de l'augmentation de la résistance dans le champ magnétique; c'est

---

[1]) Dans les résultats de nos expériences on peut aussi trouver l'explication des augmentations différentes de résistance, observées par MM. Goldhammer (e. a. *Wied. Ann.*, 31, 360, 1887) et Beattie (*Trans. Roy. Soc. Edinb.*, 38 (1), 225 et 241, 1896), dans diverses positions de la plaque de bismuth. Comme ces plaques n'étaient toutefois pas cristallisées régulièrement, il n'était pas possible de déduire de ces expériences des lois générales.

donc cette comparaison que j'ai effectuée. Nous pourrons toutefois être déjà satisfait si nous trouvons un accord approché.

Les calculs ont été effectués de la manière suivante: pour chaque direction observée j'ai calculé la résistance à l'aide de la formule:

$$r = r_1 \cos^2 \alpha + r_2 \cos^2 \beta + r_3 \cos^2 \gamma,$$

dans laquelle j'ai substitué à r_1, r_2 et r_3 les valeurs trouvées en dehors du champ magnétique et dans le champ. Des deux résultats ainsi obtenus j'ai déduit l'augmentation relative de la résistance pour la direction α, β, γ et je l'ai comparée à l'augmentation relative directement observée.

Exemple de calcul.

Force magnétique perpendiculaire à l'axe principal.
Direction On (fig. 10 I).

$$\alpha = 60^\circ, \qquad \beta = 90^\circ, \qquad \gamma = 30^\circ.$$

$$r_1 = 3{,}48 \qquad r_2 = r_3 = 2{,}07$$

$$r_1^{90} = 3{,}93 \qquad r_2^{90} = 2{,}16 \qquad r_3^{90} = 2{,}24$$

$$r = r_1 \cos^2 60^\circ + r_3 \cos^2 30^\circ = 2{,}42$$

$$r^{90} = r_1^{90} \cos^2 60^\circ + r_3^{90} \cos^2 30^0 = 2{,}66.$$

L'augmentation de résistance est donc de $\frac{0{,}24}{2{,}42} = 9{,}9\ \%$.

Je donnerai maintenant les résultats pour les trois groupes; les indices des r correspondent à ceux des p.

Groupe I (fig. 10 I). Force magnétique perpendiculaire à l'axe.

$r_1 = 3{,}48$ $r_2 = r_3 = 2{,}07$ $r_1^{90} = 3{,}93$ $r_2^{90} = 2{,}16$ $r_3^{90} = 2{,}24$

Direction	α, β, γ	N°.	Augmentation de résistance		suivant le plus grand | petit axe de l'ellipse correspondante	
			observée	calculée	grand	petit
Ol	60°,30°,90°	4	10,2	7,5	13,0	4,5
„		6	9,2	„		
„		7	6,6	„		
Om	90°,45°,45°	5	5,5	6,3	8,0	4,5
On	60°,90°,30°	4	8,7	9,9	13,0	8,0
„		6	10,2	„		
„		7	9,4	„		

Les écarts les plus considérables s'observent pour la direction *Ol*, où les augmentations de résistance suivant les axes diffèrent le plus, et où un écart dans la direction de l'axe a aussi la plus grande influence. Dans tous les cas les augmentations de résistance observées sont comprises entre les valeurs de la dernière colonne.

Groupe II (fig. 10 II). Force magnétique parallèle à l'axe.

Puisqu'il n'existe dans ce groupe aucune différence ni entre les directions *Oe*, *Of* et *Op*, ni entre les barreaux 2, 3 et 5, il ne reste pour l'expérimentation que les directions équivalentes *Oo* et *Oq*.

$r_1 = 3{,}48$ $r_2 = r_3 = 2{,}07$ $r_1{}^0 = 3{,}57$ $r_2{}^0 = r_3{}^0 = 2{,}15$

Direction	α, β, γ	N°.	Augmentation de résistance			
			observée	calculée	suivant le plus grand axe de l'ellipse correspondante	suivant le plus petit axe de l'ellipse correspondante
Oo ou *Oq*	60°,30°,90°	4	3,5	3,5	3,8	2,5
		6	5,1	„		
		7	4,0	„		

Groupe III (*fig.* 10 *III*). *Force magnétique formant un angle de* 60° *avec l'axe principal.*

Il n'est pas certain que dans ce groupe les résistances puissent encore être déterminées par un ellipsoïde; et si tel est le cas il n'est pas certain que les axes de l'ellipsoïde aient encore la même direction que pour les deux groupes précédents. Une expérience, qui pourrait directement tirer au clair cette question, consisterait à comparer les augmentations de résistance dans les directions *Or* et *Ov*. Pour l'ellipsoïde ces directions sont équivalentes; mais pour l'une le courant est parallèle à la force magnétique, pour l'autre il forme avec elle un angle de 60°. Le résultat de l'expérience était

	Or	*Ov*
pour le n° 4	9,3	9,3
„ 6	6,8	7,9
„ 7	6,8	6,0.

Pour le n° 4 l'accord est donc parfait, et pour les autres les écarts sont de sens différents, de sorte que ce résultat peut être considéré

comme la confirmation de notre hypothèse relative à la représentation de la résistance par un ellipsoïde.

Viennent maintenant les résultats des autres expériences.

$r_1 = 3{,}48 \quad r_2 = r_3 = 2{,}07 \quad r_1{}^{60} = 3{,}87 \quad r_2{}^{60} = 2{,}15 \quad r_3{}^{60} = 2{,}23$

Direction	α, β, γ	N⁰.	Augmentation de résistance			
			observée	calculée	suivant le plus grand axe de l'ellipse correspondante	suivant le plus petit axe de l'ellipse correspondante
Or ou *Ov*	60°, 30°, 90°	4	7,7	6,6	11,2	4,0
„		6	6,9	„		
„		7	6,6	„	4,0	7,6
Os	90°, 60°, 30°	5	6,7	6,8		
Ot	60°, 90°, 30°	4	7,3	9,1	11,2	7,6
		7	8,5	„		

On voit que les écarts ne sont certainement pas plus grands que dans les autres groupes, et ne sont donc point en contradiction avec notre hypothèse qu'ici encore la résistance dans une direction quelconque peut être déduite d'un ellipsoïde de conductibilité construit sur les axes de symétrie.

D. Ce résultat trouverait immédiatement son explication s'il était permis d'admettre que, pour une force magnétique oblique par rapport à l'axe principal, l'augmentation de résistance pour chaque axe peut être considérée comme la somme de deux autres, dont l'une serait causée par la composante perpendiculaire à l'axe principal, l'autre par la composante parallèle.

Pour soumettre cette hypothèse à l'expérience, il était nécessaire de savoir de quelle façon, dans ce bismuth, l'augmentation de la résistance

dépend de la force magnétique; j'ai fait usage à cet effet de la formule:

$$100\,\frac{\Delta r}{r} = \frac{C_2 M^2}{1 + C_1 \sqrt{M^2}},$$

déjà mentionnée précédemment. [1])

Dans la plupart des positions l'augmentation était trop faible pour qu'il fût possible de déterminer les constantes de cette formule avec quelque certitude; c'est pourquoi j'ai admis que la valeur de C_1 serait à peu près la même pour les diverses positions et les différents axes, et je me suis contenté de trois observations faites dans la direction Oa, et dans des champs magnétiques de 2300, 3750 et 5800 unités. Ces observations m'ont fourni les valeurs:

$$C_1 = 0{,}19 \qquad C_2 = 1{,}20.$$

Dans les expériences du groupe III, la composante de la force magnétique parallèle à l'axe principal était maintenant 4600 cos 60° = 2300, et la composante perpendiculaire 4600 sin 60° = 3980. Il faudra donc multiplier les augmentations de résistance du groupe I par

$$\frac{3{,}98^2}{4{,}60^2} \times \frac{1 + 4{,}60 \times 0{,}19}{1 + 3{,}98 \times 0{,}19} = 0{,}800 \text{ ou } \frac{4}{5},$$

et celles du groupe II par

$$\frac{2{,}3^2}{4{,}6^2} \times \frac{1 + 4{,}6 \times 0{,}19}{1 + 2{,}3 \times 0{,}19} = 0{,}326 \text{ ou environ } \frac{1}{3}.$$

A l'aide des valeurs trouvées pour les n°s 1 et 5 nous obtenons ainsi:

$$\text{Direction } Og: \ \frac{4}{5}.13{,}0 + \frac{1}{3}.2{,}5 = 11{,}2; \ \text{observé: } 11{,}2$$

$$\text{„} \quad Oh: \ \frac{4}{5}.\ 4{,}5 + \frac{1}{3}\ 2{,}9 = \ 4{,}6; \quad \text{„} \quad 4{,}0$$

$$\text{„} \quad Ok: \ \frac{4}{5}.\ 8{,}0 + \frac{1}{3}.2{,}9 = \ 7{,}6; \quad \text{„} \quad 7{,}4.$$

---

[1]) Voir introduction § 4.

Ici l'accord peut être considéré comme très bon; il est vrai qu'il a été favorisé par le fait que dans ce cas les deux mêmes barreaux ont pu servir pour le calcul et l'expérience. Ces résultats ne nous donnent donc aucune raison pour douter de l'exactitude du principe de superposition des effets dans le cas considéré.

§ 12. *Résumé des résultats de ces recherches:*

1. Dans le bismuth cristallisé le coefficient de HALL a une grande valeur pour une force magnétique perpendiculaire à l'axe principal, mais une valeur très petite pour une force parallèle (il est alors du même ordre de grandeur que chez les autres métaux); pour une force magnétique de direction quelconque ce coefficient peut être déduit à l'aide d'un ellipsoïde construit au moyen des valeurs obtenues dans les deux cas principaux.

2. En dehors du champ magnétique les résistances dans le bismuth cristallisé peuvent être trouvées, pour toutes les directions, à l'aide d'un ellipsoïde de conductibilité, de révolution autour de l'axe principal (Rapport des axes environ $\sqrt{5}:\sqrt{3}$).

3. Dans un champ magnétique parallèle à l'axe principal il y a un ellipsoïde de révolution avec des axes peu modifiés.

4. Dans un champ magnétique perpendiculaire à l'axe principal l'ellipsoïde est à trois axes inégaux et ces axes diffèrent davantage de ceux du n° 2.

5. Dans un champ quelconque l'ellipsoïde est encore à trois axes inégaux, et les axes peuvent être obtenus par la superposition des modifications obtenues dans les cas principaux.

6. En général les résistances d'une plaque de bismuth n'augmenteront pas dans le même rapport, sous l'influence d'un champ magnétique, dans deux directions perpendiculaires entre elles; c'est ce qui explique la dissymétrie du phénomène de HALL.

CHAPITRE VI.

APPLICATION DES RÉSULTATS OBTENUS À L'EXPLICATION DES PARTICULARITÉS DE L'EFFET HALL DANS DES PLAQUES DIVERSEMENT PLACÉES PAR RAPPORT AUX ÉLECTRODES, ET CONSIDÉRATIONS SUR LES ERREURS ET PERTURBATIONS EN RAPPORT AVEC CES RÉSULTATS.

§ 1. *Ecarts observés dans l'effet* HALL *chez des plaques rondes.* Pour déterminer l'axe de symétrie d'une plaque ronde de bismuth il faut nécessairement donner à la plaque diverses positions par rapport aux électrodes. Dans ces expériences on fixe involontairement son attention sur la valeur de la dissymétrie dans les diverses positions, bien plus que sur la valeur du moyen effet HALL. Pourtant, en comparant ces dernières valeurs pour quelques unes des plaques employées, j'ai reconnu que *d'une manière assez générale les valeurs des moyens effets* HALL *sont autres dans les positions de dissymétrie que dans celles où il y a symétrie.* (J'appelle positions de symétrie celles où un axe de symétrie coïncide avec la droite de jonction des électrodes primaires; les positions de dissymétrie sont intermédiaires). En examinant si ces différences existent entre toutes les positions de symétrie et de dissymétrie, j'ai reconnu en outre que les positions de symétrie aussi différaient entre elles; et il en est de même des positions de dissymétrie.

Comme exemple je donnerai ici les valeurs obtenues pour les plaques rondes n°s 2 et 3 dans les 8 positions principales; les nombres impairs indiquent des positions de dissymétrie.

Plaque ronde n° 2 $M = 8600$ C. G. S.

Position	1	2	3	4	5	6	7	8
C:	9,89;	11,30;	10,12;	12,39;	11,16^5;	12,96;	11,35;	11,36

Moyenne de 1, 3, 5 et 7 : 10,63 Différence maxima 1,46

„ 2, 4, 6 et 8 : 12,00 „ „ 1,66

Plaque ronde n° 3 $M = 8500$ C. G. S.

C:	40,88;	50,70;	40,40;	44,55;	36,10;	47,27;	37,97^5;	51,40

Moyenne de 1, 3, 5, et 7 : 38,84 Différence maxima 4,78

„ 2, 4, 6, et 8 : 48,48 . „ „ 6,85

$M = 5450$ C. G. S.

C:	28,80;	33,93;	25,74;	31,23;	25,83;	33,12;	29,34;	35,82

Moyenne de 1, 3, 5 et 7 : 27,43 Différence maxima 3,60
„ 2, 4, 6 et 8 : $33{,}52^5$ „ „ 4,59

On voit que pour la plaque n° 2 les différences entre des positions de même espèce sont plus grandes encore qu'entre les deux valeurs moyennes; pour la plaque n° 3, au contraire, elles n'atteignent que la moitié environ de cette différence.

La théorie, telle qu'elle a été développée par M. Lebret, ne rend pas compte de ces différences. J'ai pensé tout d'abord que, dans l'expression de la différence de potentiel aux électrodes secondaires d'une plaque ronde anisotrope, il entrerait probablement des termes du premier ou du second ordre qui donneraient cette explication. Mais cette idée est incompatible avec les résultats du chapitre IV. Restaient alors les deux possibilités suivantes :

1°. Les différences proviennent d'erreurs d'expérience ou *d'irrégularités* dans les plaques.

2°. Nous nous trouvons en face d'un nouveau phénomène.

On n'admettra évidemment la dernière possibilité que s'il n'y a pas moyen d'expliquer les différences par la première.

Je commencerai par décrire quelques expériences qui ont été faites pour élucider cette question, avant même que les résultats du précédent chapitre étaient connus. Elles pourront maintenant surtout servir à faire voir quelle importance ces écarts peuvent prendre.

§ 2. *Ecarts observés dans l'effet* Hall *chez des plaques carrées.* En premier lieu j'ai fait des observations avec une série de plaques carrées dans quatre positions différentes; parfois aussi les faces antérieure et postérieure ont été permutées. Une partie des résultats ainsi obtenus doit nécessairement être communiquée à propos des recherches sur la différence entre les positions de symétrie et de dissymétrie; je ne mentionnerai donc ici que ces observations qui ont été faites pour reconnaître les différences entre positions semblables.

Plaque carrée IV. Axe de symétrie suivant une diagonale.

Position.	1	2	3	4
$M = 5200$ C. G. S.	7,90 (5)	7,98 (1)	9,12 (2)	8,48 (1)
Ecart maximum.	0,28		0,25	

Plaque carrée V. Axe de symétrie parallèle à un côté.

Position.	1	2	3	4	1*a*	2*a*	3*a*	4*a*
$M = 4400$	8,39;	8,50;	9,08;	8,58;	8,84;	9,00;	9,11;	8,49
	(3)	(3)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)
Ec. max.	0,03	0,05	0,12	0,08	0,15	0,00	0,22	0,03

Les nombres entre parenthèses expriment combien d'observations ont été faites dans la même position.

Les positions 1*a*, 2*a* etc. ont été obtenues en permutant dans 1 et 2 les faces antérieure et postérieure, en faisant tourner la plaque autour d'un axe vertical.

Les différences entre les observations dans une même position ne sont que faibles. Les différences beaucoup plus considérables entre les moyennes des diverses positions ne sauraient donc être attribuées à des erreurs d'expérimentation. Il existait néanmoins dans ces observations quelques perturbations que l'on pouvait éviter:

1. Variation du courant d'aimantation, donc du champ magnétique, pendant une série d'expériences. Cette cause d'erreurs peut être évitée en mesurant le courant avec précision; l'ampèremètre de Kohlrausch dont je me suis servi pour ces mesures ne permettait de faire les lectures qu'à 0,2 d'ampère près, ce qui revient à une précision de 2 à 3% pour le champ magnétique employé.

2. Petites différences de situation de la plaque entre les pôles; ces différences n'ont toutefois d'influence que si le champ n'est pas homogène.

3. Variation de la température. Pour éviter de trop grandes complications, et surtout pour être plus certain de la situation de la plaque entre les pôles, les observations ont été faites à la température de l'enceinte sans faire usage d'un bain d'eau. Les écarts de la température moyenne n'ont problablement pas dépassé 3° C., et l'incertitude qui en était la conséquence ne pouvait atteindre que 1% environ.

4. Lorsque la résistance de contact aux électrodes secondaires était plus grande que 0,05 ohm, même quand on introduisait pour la contre-balancer une correction dans la résistance de la conduite secondaire, j'ai reconnu que l'on obtenait des valeurs trop petites pour le courant de Hall. Des valeurs trop grandes pour C_0 avaient la même influence.

Observations plus précises. Dans des mesures ultérieures ces causes d'erreur ont été évitées de la manière suivante. L'ampèremètre de

Kohlrausch a été remplacé par un ampèremètre de Weston, divisé en dixièmes d'ampère et permettant d'évaluer encore les centièmes d'ampère. L'électro-aimant de Ruhmkorff, dont je m'étais servi jusque là, a été remplacé par un instrument analogue, mais beaucoup plus grand, que MM. les directeurs de l'institut Teyler avaient mis à ma disposition avec la plus grande bienveillance; j'y ai adapté des pièces polaires planes de 6 cm. de diamètre, distantes de 16,5 mm. A côté de la plaque, et dans l'espace compris entre les pôles, j'ai introduit un thermomètre afin de lire la température à chaque observation. Enfin, j'ai fait en sorte que la résistance de contact et la valeur de C_0 fussent toujours assez petites.

Malgré ces précautions il restait encore de grandes différences. Exemple:

Plaque ronde n° 2.

$M = 4400$	Position	2	4	6	8
		6,26	7,90	8,38	6,92

Plaque carrée VI*b*

$M = 4350$	Position	1	2	3	4
		16,81(3)	16,45(3)	16,08(4)	16,75(3)
	Ecart maximum	0,50	0,70	0,32	0,18.

Afin d'éviter l'influence de petits déplacements des électrodes primaires et de rendre en même temps l'expérience aussi simple que possible à un point de vue théorique, j'ai soudé à la plaque, au moyen d'alliage de Wood, deux lames de cuivre suivant deux côtés opposés; dans ces conditions on pouvait admettre que partout dans la plaque le courant passait parallèlement aux côtés libres. Les observations dans des positions correspondantes donnaient maintenant:

$M = 5600$	Position	2	4	2*a*	4*a*
		14,05	14,33	13,84	15,63.

On voit que les écarts n'ont pas diminué. Que l'effet Hall est ici plus faible malgré l'intensité plus grande du champ provient de ce que la méthode d'observation employée ne donne pas, pour des plaques

carrées, l'effet HALL total, ainsi que MM. VON ETTINGSHAUSEN et NERNST[1]) e. a. l'ont déjà fait remarquer.

Tout ce que l'on peut donc déduire avec certitude des observations mentionnées dans ce §, c'est que *les différences irrégulières existent aussi bien dans des plaques carrées que dans des plaques rondes.*

§ 3. *Ecarts chez des plaques carrées taillées dans d'autres primitivement rondes.* Dans les recherches relatives à la différence des moyens effets de HALL dans les positions de symétrie et de dissymétrie, une portion notable des expériences avaient aussi pour but d'examiner si dans des plaques carrées s'observaient des particularités analogues. Comme il n'était pas bien possible, avec des plaques carrées, d'observer dans une position très différente de celle où les électrodes sont assujetties au milieu des deux côtés, nous avons suivi une autre voie. J'ai cru tout d'abord qu'il aurait suffi de tailler dans une même plaque ronde, après détermination des axes de symétrie, deux plaques carrées, l'une avec les axes suivant les diagonales, l'autre avec les axes parallèles aux côtés, et d'observer chacune d'elles dans 4 positions. J'ai opéré de cette façon avec la première plaque coulée dans ce but; elle fut coupée en deux suivant l'épaisseur, mais cette opération n'ayant pas bien réussi, les deux moitiés avaient des épaisseurs très inégales. Elles avaient leurs axes de symétrie dans les mêmes directions que la plaque primitive. J'y fis tailler ensuite les deux plaques carrées, qui furent pesées et mesurées; dans les deux cas je trouvai à peu près le même rapport; comme les surfaces étaient les mêmes, j'ai admis comme rapport des épaisseurs le rapport de leur poids, parce que ce dernier rapport pouvait être déterminé plus exactement que le premier.

Voici quels étaient les résultats: $M = 4400$.

Plaque carrée VI*a* (axes suivant les diagonales).

Position:	1	2	3	4	
	29,79	29,27	28,21	29,01	Moyenne 29,07.

Plaque carrée VI*b* (axes parallèles aux côtés).

	31,12	31,20	32,47	32,24	Moyenne 31,76.

[1]) *Wien. Sitz. Ber.*, 94, 565, 1887.

Ces derniers nombres ont été obtenus en multipliant les résultats obtenus avec VI*b* par le nombre 2,058, rapport des deux épaisseurs.

Chaque nombre est la moyenne de deux valeurs qui différaient moins de 1 % chez VI*a*, mais dont la différence atteignait parfois 4 % chez VI*b*. Si au lieu des moyennes nous prenons pour VI*a* la valeur la plus élevée et pour VI*b* la plus basse, nous trouvons pour rapport 31,12 : 29,79. On voit ainsi que, pour ces plaques carrées aussi, l'effet Hall est le plus faible pour la plaque à dissymétrie.

Il est vrai que nous avons omis de prouver que les deux plaques rondes avaient le même coefficient de Hall, circonstance qui diminue de beaucoup la valeur de ce résultat. Comme les deux plaques provenaient d'un même fragment de bismuth, et qu'à cette époque on ne savait pas encore que le coefficient de Hall n'a pas la même valeur dans chaque plan du cristal, je n'aurais probablement pas émis ce doute si le second système de plaques carrées, obtenu de la même façon, n'avait pas présenté une très grande différence dans les effets Hall. Réduites à la même épaisseur les deux moyennes étaient notamment:

8,32 et 15,49 (la dernière valeur se rapportant à la position de symétrie).

Or, en contrôlant la position des axes de symétrie chez les plaques rondes, je trouvai

9,28 et 13,90.

Le rapport avait donc augmenté considérablement, à la verité, mais ces dernières déterminations n'avaient été effectuées qu'avec peu de précision et dans une position seulement, et d'ailleurs il serait dangereux de tirer quelque conclusion de la comparaison de deux plaques aussi différentes.

En soumettant à l'épreuve la troisième paire de plaques rondes, j'ai tiré profit de l'expérience acquise. Je commençai par déterminer de nouveau les axes de symétrie. Chez l'une des plaques, VIII*a*, ils avaient à peu près la même direction que chez la plaque non encore coupée, mais la dissymétrie atteignait maintenant 13 %, alors qu'elle n'était que de 9 % dans la position correspondante de la plaque primitive. Chez VIII*b*, par contre, les axes avaient tourné de 20° environ, et la dissymétrie n'était que de 7 %. J'observai maintenant les deux plaques dans 8 positions principales. Le champ magnétique était d'environ

5600 unités C. G. S.; toutes les observations ont été réduites à cette valeur du champ.

Position	1	3	5	7
Plaque ronde VIII*a*.	21,10	21,00	21,31	20,91
„ „ VIII*b*.	20,83	21,12	20,69	21,04

Position	2	4	6	8
Plaque ronde VIII*a*.	21,72	21,72	21,82	21,38
„ „ VIII*b*.	21,62	21,34	20,67	20,91

Du rapport 1,043 des épaisseurs il a été tenu compte ici de la même manière que tantôt.

Dans la plaque *a* je fis maintenant tailler une plaque carrée avec les axes parallèles aux côtés, et dans la plaque *b* une autre avec les axes parallèles aux diagonales. Je trouvai alors:

Position	1	3	5	7
Plaque carrée VIII*b*.	19,54	19,81	20,28	20,06

Position	2	4	6	8
Plaque carrée VIII*a*.	22,69	22,66	22,81	22,30

Passant aux moyennes nous obtenons;

Moyenne de:	4 pos. sym.	4 pos. dissym.	8 positions.
Plaque ronde VIII*a*.	21,66	21,08	21,37
„ „ VIII*b*.	21,13	20,92	21,02
„ carrée VIII*a*.	22,62		
„ „ VIII*b*.		19,92	

Nous trouvons donc pour le rapport:

des moyennes de 8 positions:	1,016	(plaques rondes)
des moy. pos. dissym. *b* et pos. sym. *a*:	1,035	(„ „)
„ „ *b* „ „ *a*:	1,136	(„ carrées)

Non seulement la différence se retrouve dans les plaques carrées, mais elle est même devenue plus grande.

§ 4. *Ecarts réguliers dans les plaques rondes.* Outre les observations mentionnées aux §§ précédents, nous avons fait encore quelques déter-

minations avec des plaques rondes fabriquées dans un autre but. En premier lieu les observations faites à l'aide du n° 3 (§ 1) ont été répétées plus minutieusement, surtout au point de vue de la résistance aux électrodes secondaires :

Plaque ronde n° 3, $M = 3400$.

Position :	1	3	5	7	2	4	6	8
	7,77	7,69	7,70	7,95	9,00	8,94	9,19	9,17
Moyennes :		7,75				9,07		

On voit que les écarts obtenus par rotation de 90° ou 180° sont faibles; les différences entre les positions de symétrie et de dissymétrie, par contre, sont considérables.

Plus tard j'ai fait avec toutes les précautions possibles encore une détermination à l'aide du grand électro-aimant, dans un champ de 6150 unités C. G. S. Elle donna pour la position de symétrie 13,07 et pour la position de dissymétrie 11,25.

J'ai fait ensuite des observations à l'aide de la plaque ronde n° 6, tailleé dans un fragment cristallin probablement presque homogène (voir Chap. V, § 7).

Plaque ronde n° 6, $M = 5500$.

Position	1	3	5	7	2	4	6	8
	4,60	4,87	4,67	4,65	3,91	4,04	4,03	3,90
Moyennes		4,70				3,97		

C'était la première des plaques de ma fabrication qui présentait sans contredit un effet Hall plus *grand* dans les positions de dissymétrie. Comme cette particularité est très importante au point de vue de la question de savoir si nous nous trouvons devant un nouveau phénomène, je donnerai ici un aperçu des plaques qui ont été examinées dans ce but. J'ai placé un point d'interrogation à côté des différences douteuses.

Moyen courant de Hall.

Plus petit dans la position de dissymétrie.	Plus grand dans la position de dissymétrie.
R 2	*R* 1
R 3	*R* 6
R 8	*R* 7?
C et *R* VI?	
C et *R* VII?	
C et *R* VIII	

§ 5. *Explication.* Les expériences du § 2 ont prouvé d'une manière convaincante que les différences des moyens effets Hall dans des positions distantes de 90° ou 180°, ne sauraient être attribuées à des erreurs inhérentes à la méthode d'observation. Par répétition d'une observation dans une position déterminée, nous retrouvions parfois presque la même valeur, tandis que les résultats obtenus pour des positions différentes étaient sensiblement différents (plaque carrée V); dans d'autres cas (plaque carrée VI *b* p. ex.) les deux espèces d'écarts sont du même ordre. Chez quelques plaques encore (*R* 3 et *R* 6) les différences disparaissaient presque entièrement (§ 4), quoique les précautions prises n'eussent pas été plus grandes que pour d'autres plaques.

Les résultats du chapitre précédent nous fournissent d'ailleurs une explication bien simple de ces écarts. Nous savons que la plupart de ces plaques n'étaient pas cristallisées de façon homogène, mais plutôt constituées par des fragments homogènes différemment orientés. Si une telle plaque est traversée par un courant électrique dans un champ magnétique, il se développe dans chaque portion homogène un effet Hall différent. Aux électrodes secondaires on observe donc en quelque sorte la moyenne ou la somme algébrique de ces différents effets, sauf que les portions les plus rapprochées des électrodes doivent avoir une influence un peu plus considérable que les autres. Si donc la plaque est très irrégulière, il se peut fort bien qu'un déplacement d'une électrode, même d'une fraction de millimètre, ainsi que cela pouvait aisément être le cas à chaque nouvel assujettissement des électrodes, ait une influence notable sur cette somme, puisque les coefficients de Hall des diverses plages avaient des valeurs très différentes et pouvaient même différer par le signe.

Si la cristallisation est un peu moins irrégulière, c. à. d. si les di-

verses plages sont plus étendues, la différence entre les positions de symétrie et celle entre les positions de dissymétrie diminueront, et s'annulleront peut être, comme c'est le cas chez les plaques *R* 3 et *R* 6. Mais si l'on passe à une position distante de 45° de la précédente, les électrodes sont fixées à des endroits tout différents, et les écarts de la cristallisation régulière auront plus de chance de se faire sentir. On reconnaît aisément que cette explication exige que ce soit précisément dans des plaques presque régulières que la différence entre les positions de symétrie et de dissymétrie soit *la plus grande*; dans des plaques très irrégulières en effet, où l'on trouve déjà dans un petit espace un grand nombre de plages différentes, le moyen effet Hall ne peut jamais présenter de grands écarts. Cette manière de voir se trouve confirmée par le fait que le moyen effet Hall était le plus grand tantôt dans les positions de dissymétrie, tantôt dans les positions de symétrie. La petite majorité en faveur de ces dernières n'aura certainement pas d'importance.

Que les différences sont surtout grandes dans les plaques carrées (voir § 3) trouve sans doute son explication dans le fait, que dans ces plaques les bords ont moins d'influence, et comme surtout les bords sont irréguliers ils doivent avoir une influence égalisatrice.

§ 5. *Erreurs et perturbations occasionnées par l'anisotropie du bismuth.* Nous distinguons trois cas.

A. Le bismuth est amorphe ou cristallisé irrégulièrement en des fragments si petits que, en dehors du champ magnétique, il peut être considéré comme isotrope.

B. Le bismuth présente une cristallisation absolument régulière.

C. Le bismuth est constitué par de petits fragments régulièrement formés, mais soudés entre eux de façon irrégulière.

A. Ce cas est surtout bien représenté par du bismuth électrolytiquement déposé. Dans un champ magnétique ce bismuth ne reste pas absolument isotrope, puisque la résistance augmente plus fortement dans une direction perpendiculaire à la force magnétique que dans la direction de la force même. Mais si la force magnétique est perpendiculaire au plan de la plaque, l'isotropie *dans* ce plan subsiste; de sorte que dans une plaque mince, où le courant est partout parallèle aux faces, il ne peut exister aucune dissymétrie. Une dissymétrie apparente existera pourtant chaque fois que les électrodes secondaires ne sont pas équipotentielles, occasionnée notamment par l'augmentation de la résistance.

Si l'on détermine cette augmentation pour la plaque elle même, p. ex. d'après la méthode du Chap. III § 3 (2) il est possible de calculer exactement la valeur de la correction qu'il faut apporter à C_0, et il doit alors rester un effet Hall symétrique. Si l'on savait que l'on opère avec une plaque isotrope, il serait possible de déduire l'augmentation de résistance de la dissymétrie apparente; cette méthode serait toutefois très peu précise.

Une rotation de la plaque dans son propre plan, d'un angle quelconque si elle est ronde, de 90° ou 180° si elle est carrée, n'aura aucune influence sur les résultats. En dehors des causes d'erreurs traitées au Chap. I, § 3 et éliminées par la méthode d'observation, il n'y a *aucune* perturbation qui puisse avoir quelque influence sur le moyen effet Hall.

Si la plaque est quelque peu épaisse en comparaison de sa superficie, il se peut que le courant ne soit pas partout parallèle aux faces. Or, dans le champ magnétique, le rapport des résistances dans le sens parallèle et dans le sens normal aux faces est modifié, en conséquence les plans équipotentiels tournent quelque peu et, si les électrodes secondaires ne sont pas toutes deux également distantes des faces latérales, il se peut que par suite de cette rotation la variation de potentiel soit plus grande pour l'une des électrodes que pour l'autre. Il en résulterait une dissymétrie, mais d'une autre espèce que celle que nous considérons. Cette dissymétrie n'aurait notamment aucune relation avec la direction cristalline et pourrait exister même dans une substance amorphe.

B. On peut prétendre en toute sécurité que jamais encore des observations n'ont été faites avec des *plaques* de bismuth homogène, bien que la plaque R 6, que j'ai fait tailler dans un fragment cristallin presque homogène, trouvé par hasard dans un envoi de bismuth de M. Merck, satisfît presque à cette condition. Cette plaque était toutefois si petite que les mesures, effectuées à l'aide du petit cadre ordinaire, ne pouvaient être très précises.

Il y a pourtant moyen de prédire comment doit se comporter une pareille plaque, en faisant usage des observations faites à l'aide de *barreaux* presque homogènes, et décrites au Chap. V.

Le raisonnement est surtout simple si l'on considère des plaques, ou bien perpendiculaires à l'axe principal, ou bien parallèles à cet axe.

Dans le premier cas la plaque est parfaitement isotrope, du moins dans tous les sens parallèles à ses faces, et nous pouvons y appliquer tout ce que nous venons de dire des plaques de la classe A.

Dans le second cas la résistance dans le sens de l'axe principal est plus grande que celle dans une direction perpendiculaire, même en dehors du champ magnétique. En fait il y a donc déjà dissymétrie dans un champ nul, c. à. d. que, lorsque l'on assujettit les électrodes secondaires de façon tout à fait symétrique par rapport au courant principal, on obtient une différence de potentiel entre ces électrodes, dès que l'axe principal fait avec la droite de jonction des électrodes primaires un angle différant de 0° ou 90°. Pratiquement il est presque impossible d'atteindre une symétrie parfaite dans la position des électrodes, et il faudra fixer les électrodes secondaires de telle manière que C_0 soit nul. Dans le plan de la plaque les résistances n'augmentent pas dans le même rapport dans le champ magnétique, de sorte que l'on observera quand même une différence de potentiel non réversible avec le champ. Au Chap. IV nous avons déduit que cette dissymétrie était proportionnelle à $k_M \Delta \frac{d}{k}$, indépendamment de la circonstance que C_0 fût nul ou bien mesuré et corrigé.

Ici encore on n'a pas à craindre une perturbation pouvant entrainer une erreur sur le coefficient de Hall mesuré. Ce coefficient aura toutefois une toute autre valeur que chez une plaque perpendiculaire à l'axe.

Si le courant n'est pas exactement parallèle aux faces de la plaque, il pourrait encore exister une dissymétrie apparente comme celle décrite sous *A*.

La question devient plus compliquée si l'axe principal est oblique par rapport à la plaque, donc aussi par rapport à la force magnétique. En premier lieu il existe dejà, tout comme dans le cas précédent, une différence de résistance dans deux directions perpendiculaires en dehors du champ magnétique. Une de ces directions est l'intersection du plan de la plaque par le plan normal contenant l'axe principal. Dans le champ magnétique le rapport des résistances se modifie encore; après correction de C_0 la dissymétrie restante est de nouveau proportionnelle à $k_M \Delta \frac{d}{k}$. Dans tous les cas, même si le courant est partout parallèle aux faces de la plaque, les surfaces équipotentielles ne seront maintenant plus perpendiculaires aux faces latérales, puisque les axes de résistance dans la section transversale ne seront plus en général parallèles ou perpendiculaires à ces faces. Dès lors, dès que pour une plaque relativement

épaisse les électrodes secondaires ne sont plus fixées symétriquement par rapport aux faces latérales, la dissymétric pourra être affectée d'une erreur par laquelle elle sera renforcée ou diminuée. Et si le courant n'est pas partout parfaitement parallèle aux grandes faces, on mesure l'effet HALL dans un autre plan que le plan de la plaque et pour une aimantation qui n'est plus normale. On voit donc que dans ces conditions il est de toute importance d'opérer avec des plaques aussi minces que possible.

La dissymétrie en question, dans une direction transversale, peut encore troubler la détermination des axes de symétrie, puisque, pour une révolution complète, elle ne change que *deux fois* de signe; elle est nulle p. ex. dans la première et la troisième position de symétrie, maximale dans la seconde et la quatrième. Il se pourrait donc que nous ne trouvions pas deux axes de symétrie *perpendiculaires entre eux*.

C. Le troisième cas se rencontre dans presque toutes les expériences relatives au phénomène de HALL dans le bismuth, puisque cet état s'obtient précisement en coulant le métal sans prendre des précautions particulières pour son refroidissement.

Il va de soi que, en théorie, il n'est possible de rien dire de la distribution du courant dans une pareille plaque, et que les observations faites avec de pareilles plaques ont peu d'importance quant aux valeurs absolues. Des mesures relatives peuvent pourtant être très importantes; p. ex. concernant la variation des phénomènes avec la température, parce que l'on peut admettre comme probable que les contributions des diverses parties à l'effet total sont à peu près proportionnelles. Si la distribution des diverses plages n'est pas trop irrégulière, on pourra encore parler de directions cristallines moyennes, donc aussi de moyennes directions principales de résistance etc. En général ces moyennes directions seront obliques par rapport à la plaque, de sorte que nous pourrons nous attendre à trouver en premier lieu les mêmes perturbations que dans les plages cristallines dont il a été question dans la dernière partie de *B*. En second lieu nous avons à tenir compte de l'influence spéciale des plages dans le voisinage des électrodes, influence par laquelle nous avons expliqué, au § précédent, les différences entre les positions de symétrie et de dissymétrie. Dans de pareilles plaques il ne saurait donc être question d'un coefficient de HALL determiné.

Comme résultat des recherches communiquées dans ce chapitre nous

pouvons donc considérer comme établi que, *chaque fois* qu'il existe dans une plaque *mince* de bismuth un coefficient de Hall unique et déterminé, notre méthode fait connaître ce coefficient en toute certitude. Dans plusieurs cas toutefois, surtout chez des plaques *fondues* sans précautions, un coefficient de Hall déterminé *n'existe pas*; les écarts que l'on observe alors entre les diverses observations sont parfaitement expliquées par les résultats de mes recherches sur l'effet Hall et l'augmentation de résistance dans des cristaux de bismuth, résultats qui ont été résumés à la fin du précédent chapitre.

PROGRAMME

DE LA

SOCIETÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES

A HARLEM

POUR L'ANNÉE 1900.

La Société hollandaise des sciences a tenu le 19 mai 1900 sa 148e assemblée générale, à laquelle assistèrent quarante directeurs et membres.

Dans son discours d'ouverture, le président, M. G. van Tienhoven, s'adressant au secrétaire de la Société, M. J. Bosscha, le félicita de ce qu'après une sérieuse indisposition, il était suffisamment rétabli pour assister à la séance. L'orateur exprima l'espoir, que M. Bosscha pourrait encore de longues années se vouer à la Société. Il rendit ensuite hommage à la mémoire des membres décédés dans le courant de l'année: MM. G. de Vries, M. C. Verloren, C. H. C. Grinwis, J. W. Gunning et L. A. J. Burgersdijk, tous compatriotes, et R. W. Bunsen à Heidelberg.

Les directeurs MM. J. A. Laan, W. J. Prins et Ch. Enschedé, les membres MM. A. A. W. Hubrecht, J. Ritzema Bos, W. H. Julius, H. C. Rogge, P. Zeeman et F. A. H. Schreinemakers assistaient pour la première fois à la séance, et reçurent du président les souhaits de bienvenue.

D'après le rapport du secrétaire, la Société publia dans l'année écoulée le troisième tome de la deuxième série des *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*. L'édition des *Oeuvres complètes de Christiaan Huygens* a été poussée jusqu'à la moitié environ du neu-

vième tome. Après l'achèvement de ce dernier, il restera encore les matériaux suffisant à la publication d'un dixième volume, qui pourra clore la correspondance, embrassant environ 3000 lettres et documents. C'est alors seulement que pourra être entamée l'impression des œuvres proprement dites, celles déjà publiées comme celles restées jusqu'à présent inédites.

M. Kapteyn a donné avis qu'il doit renoncer à dresser une liste des étoiles de faible grandeur et offrant un mouvement propre. Pour ce travail, qui aurait été fait surtout d'après le catalogue de Piazzi, la Société avait accordé l'année précédente un subside de 500 florins. M. Kapteyn toutefois apprend que MM. Davis et Porro ont entrepris une nouvelle réduction du catalogue ci-dessus, ce qui rendrait en grande partie superflue la liste projetée. Ceci considéré, et tenant compte en outre de ce qu'un autre subside est resté jadis sans emploi par suite de circonstances imprévues, les directeurs ont décidé de destiner une somme de 1000 florins à couvrir une part des frais de l'expédition hollandaise à Sumatra, pour l'observation de l'éclipse totale du soleil du 18 mai 1901. Cette éclipse se distinguera par sa durée exceptionnellement longue.

Au nom de la commission chargée d'aviser à l'emploi d'un subside de 500 florins en faveur des sciences zoologiques, M. Hoffmann émit un rapport tendant à destiner cette somme à la préparation d'une nouvelle édition de la Faune des Pays-Bas. Les directeurs proposèrent à l'assemblée d'approuver les conclusions de ce rapport, ce qui fut adopté.

Un mémoire a été envoyé en réponse à une des questions de concours dont le délai expirait le 1er janvier 1900. Il s'agit d'une étude historique et critique des premières observations sur les satellites de Jupiter, décrites par Galilée dans son célèbre traité „Nuncius Sidereus" et par Simon Marius dans son „Mundus Jovialis". Cette étude devait élucider si oui ou non l'accusation de plagiat, portée en termes très vifs par Galilée contre Simon Marius, était fondée. Le volumineux mémoire envoyé en réponse, 235 pages in-folio, écrites en langue allemande, fut successivement soumis à MM. J. A. C. Oudemans à Utrecht, E. F. van de Sande Bakhuyzen à Leyde et J. C. Kapteyn à Groningue.

La lecture des rapports émis montre que les membres du jury ont été amenés à examiner eux-mêmes la question posée, ce qui n'a pu laisser de leur coûter un long travail. Les trois rapporteurs concluent de même: les accusations de Galilée n'ont aucun fondement sérieux.

Pour ce qui concerne le mémoire présenté, en dépit du zèle dont l'auteur a fait preuve, un jugement partial et souvent aussi des recherches incomplètes l'ont mis sur une fausse voie, et conduit à tort à un résultat opposé. D'ailleurs, l'étude trop superficielle de certains points de première importance suffirait déjà à ne pas permettre de couronner ce mémoire. Conformément à cet avis unanime des rapporteurs, et sur la proposition des directeurs, l'assemblée décida de ne pas décerner de prix.

Après l'adoption de quelques nouveaux sujets de concours, furent nommés membres nationaux MM. les professeurs C. P. Tiele à Leyde, J. M. Telders à Delft, C. A. Lobry de Bruyn à Amsterdam, et M. le dr. C. H. Wind à Groningue. Fut nommé membre étranger M. P. Duhem à Bordeaux.

QUESTIONS MISES AU CONCOURS.

DÉLAI: JUSQU'AU JANVIER 1901.

I.

La Société désire une étude touchant l'influence de la lumière et de la température sur la couleur de diverses larves d'Amphibies.

II.

La Société désire des recherches sur le développement parthénogénétique des œufs de diverses espèces de Vertébrés.

III.

On donnera la description systématique des bactéries propres à diverses qualités du sol, spécialement au sol argileux des terres cultivées et au terreau.

IV.

La Société demande une revue des espèces de bois fossile, des feuilles fossiles et autres éléments d'origine végétale qui se rencontrent dans les tourbières des Pays-Bas. On notera la station ainsi que la position dans la tourbière, et on y joindra des profils.

V.

Dans le *Zeitschrift für Instrumentenkunde*, 1892, pp. 346 et suivantes, M. le Dr. B. Walter cite comme une source d'erreurs non négligeable dans la détermination des températures, à l'aide du thermomètre à mercure, l'évaporation du mercure et sa condensation sur la paroi interne, à la partie supérieure du tube. D'après cet auteur, cette influence se manifeste déjà aux températures inférieures à 100°. La Société demande des recherches expérimentales propres à déterminer, dans diverses conditions, la grandeur des erreurs pouvant résulter de cette circonstance.

Les recherches peuvent être limitées aux températures comprises entre 0° et 100°; elles devront toutefois aussi porter spécialement sur les déterminations de points d'ébullition.

VI.

On donnera un aperçu des principales recherches sur les décharges électriques dans les gaz raréfiés, et, autant que possible, une théorie générale de cet ordre de phénomènes.

VII.

On demande de donner un plus ample développement aux théories sur le mouvement des ions dans les métaux, telles que les ont imaginées divers physiciens pour expliquer le phénomène de Hall et les phénomènes qui s'y rattachent.

DÉLAI : JUSQU'AU 1er JANVIER 1902.

I.

La Société demande l'étude anatomique d'au moins dix plantes ou organes de plantes médicinales, provenant des Indes orientales ou occidentales, et non encore suffisamment étudiés à ce point de vue.

II.

La Société demande une étude sur le développement du grand sympathique chez les Téléostéens.

III.

La Société demande une étude sur le plankton d'un des lacs ou lagons des Pays-Bas. L'étude devra embrasser au moins une année entière; on mettra surtout en relief comment le plankton d'hiver se distingue quantitativement du plankton d'été.

IV.

La Société demande une étude, au moyen des rayons Röntgen, des relations mutuelles des os de la jambe et de la racine du pied, dans diverses positions de cet organe chez l'homme.

V.

On demande une théorie du frottement interne des gaz et des liquides, dans laquelle il sera tenu compte de l'étendue et de l'attraction mutuelle des molécules.

VI.

NERNST et PLANCK ont, dans un grand nombre de cas, élucidé le

mécanisme de la naissance d'un courant électrique dans des circuits renfermant des électrolytes.

La Société demande une extension de ces recherches.

La Société recommande aux concurrents d'abréger autant que possible leurs mémoires, en omettant tout ce qui n'a pas un rapport direct avec la question proposée. Elle désire que la clarté soit unie à la concision, et que les propositions bien établies soient nettement distinguées de celles qui reposent sur des fondements moins solides.

Elle rappelle, en outre, qu'aux termes d'une décision des directeurs, aucun mémoire écrit de la main de l'auteur ne sera admis au concours, et que même, une médaille eût-elle été adjugée, la remise n'en pourrait avoir lieu, si la main de l'auteur venait à être reconnue, dans l'intervalle, dans le travail couronné.

Les plis cachetés des mémoires non couronnés seront détruits sans avoir été ouverts. Il en sera toutefois excepté les plis accompagnant des travaux, qui ne soient reconnus qu'une copie d'ouvrages imprimés, auquel cas les noms des auteurs seront divulgués.

Tout membre de la Société a le droit de prendre part au concours, à condition que son mémoire, ainsi que le pli, soient marqués de la lettre L.

Le prix offert pour une réponse satisfaisante à chacune des questions proposées, consiste, au choix de l'auteur, en une *médaille d'or* frappée au coin ordinaire de la Société et portant le nom de l'auteur et le millésime, ou en une somme de *cent-cinquante florins*; une prime supplémentaire de *cent-cinquante florins* pourra être accordée si le mémoire en est jugé digne.

Le concurrent qui remportera le prix ne pourra faire imprimer le mémoire couronné, soit séparément, soit dans quelque autre ouvrage, sans en avoir obtenu l'autorisation expresse de la Société.

Les mémoires, érits lisiblement, en *hollandais*, *français*, *latin*, *anglais*, *italien* ou *allemand* (mais non en caractères allemands), doivent être accompagnés d'un pli cacheté renfermant le nom de l'auteur, et envoyés *franco* au Secrétaire de la Société, le professeur J. Bosscha, à Harlem.

PROGRAMME

DE LA

SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES

À HARLEM

POUR L'ANNÉE 1901.

La Société hollandaise des sciences a tenu le 18 mai 1901 sa 149e assemblée générale annuelle, à laquelle assistèrent quarante directeurs et membres.

Dans son discours d'ouverture, le président, M. G. VAN TIENHOVEN, commémora les pertes subies par la Société, pendant l'année écoulée, par le décès des directeurs: S. A. R. LE GRAND-DUC DE SAXE et M. B. A. BARON VAN VERSCHUER, des membres nationaux: MM. D. E. SIEGENBEEK VAN HEUKELOM, J. M. TELDERS et F. W. VAN EEDEN, et des membres étrangers: MM. J. L. F. BERTRAND et CH. HERMITE.

Le président donna ensuite communiqué de la nomination comme directeurs de MM. P. SMIDT VAN GELDER et A. STOOP, dont le premier reçut, avec les membres MM. C. A. LOBRY DE BRUYN et C. H. WIND, qui assistaient pour la première fois à la séance, les souhaits de bienvenue du président.

D'après le rapport du secrétaire, dans le cours de l'année écoulée la Société ne reçut de réponse à aucune des questions de concours. Des *Archives Néerlandaises* parurent les deux premières livraisons du tome IV de la deuxième série. La Société publia en outre un cinquième tome, contenant les contributions, offertes par 58 savants, tant nationaux qu'étrangers, comme hommage rendu à notre très estimé membre M. le Dr. H. A. LORENTZ, à l'occasion du vingt-cinquième anniversaire de sa

promotion au grade de docteur. Ce livre jubilaire, constitué par les soins dévoués de MM. les Proff. H. KAMERLINGH ONNES, à Leyde et H. HAGA, à Groningue, prit bientôt des dimensions telles, qu'on jugea nécessaire d'en faire un tome à part des *Archives*; de là que le tome V parut avant la fin du tome quatrième.

Le neuvième tome des *Oeuvres complètes* de CHRISTIAAN HUYGENS est encore en voie de formation. La publication en est retardée parce qu'on a reconnu qu'il était désirable de joindre au texte des lettres des notes explicatives plus nombreuses que l'on n'avait fait jusqu'ici. Le besoin s'en faisait surtout sentir pour la correspondance, mathématique pour la plus grande partie, de HUYGENS avec LEIBNIZ et DE L'HOSPITAL; en publiant cette correspondance on tirera parti des données nombreuses et importantes fournies sur ce sujet par les journaux scientifiques de HUYGENS, ses *Adversaria*. La Société a le grand privilège d'avoir dans la Commission de Rédaction des œuvres de HUYGENS un mathématicien éminent dans la personne de M. le Dr. D. J. KORTEWEG, capable de traiter ces importants sujets aussi bien au point de vue historique que scientifique, et qui a déjà prouvé, en dressant les tables systématiques des matières contenues dans les huit volumes déjà parus, qu'il ne regarde pas à la peine pour assurer le succès de cette publication de la Société.

Après ce rapport, le secrétaire donna lecture d'un télégramme adressé à M. le Prof. H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, annonçant que les observations de l'éclipse solaire, faites peu d'heures auparavant par l'expédition hollandaise à Sumatra, expédition qui avait reçu des subsides de la Société, avaient fourni des résultats satisfaisants, malgré les conditions atmosphériques désavantageuses.

L'assemblée proposa ensuite quelques nouvelles questions de concours, et nomma membres nationaux MM. les Proff. H. HAGA, à Groningue, E. VERSCHAFFELT, à Amsterdam et M. le Dr. S. G. DE VRIES, à Leyde, et membres étrangers: M. H. BECQUEREL, à Paris et MM. les Drs MAX PLANCK et H. DUBOIS, tous deux à Berlin.

QUESTIONS MISES AU CONCOURS.

DÉLAI : JUSQU'AU 1er JANVIER 1902.

I.

La Société demande l'étude anatomique d'au moins dix plantes ou organes de plantes médicinales, provenant des Indes orientales ou occidentales, et non encore suffisamment étudiés à ce point de vue.

II.

La Société demande une étude sur le développement du grand sympathique chez les Téléostéens.

III.

La Société demande une étude sur le plankton d'un des lacs ou lagons des Pays-Bas. L'étude devra embrasser au moins une année entière; on mettra surtout en relief comment le plankton d'hiver se distingue quantitativement du plankton d'été.

IV.

La Société demande une étude, au moyen des rayons Röntgen, des relations mutuelles des os de la jambe et de la racine du pied, dans diverses positions de cet organe chez l'homme.

V.

On demande une théorie du frottement interne des gaz et des liquides, dans laquelle il sera tenu compte de l'étendue et de l'attraction mutuelle des molécules.

VI.

MM. Nernst et Planck ont, dans un grand nombre de cas, élucidé le mécanisme de la naissance d'un courant électrique dans des circuits renfermant des électrolytes.

La Société demande une extension de ces recherches.

DÉLAI: JUSQU'AU 1er JANVIER 1903.

I.

La Société demande une recherche expérimentale relative aux intervalles de transition. (A propos de ce terme, nouvellement introduit dans la physico-chimie par M. le Dr. Schreinemakers, voir *Archives Néerlandaises* (2), 3, 312, 1899).

II.

Dans les *Archives Néerlandaises*, (2), 2, 173, 1898. MM. H. A. Lorentz et F. A. H. Schreinemakers donnent une formule pour le changement d'une température de transition d'un système binaire par l'addition d'une troisième substance. La Société demande à ce sujet une étude expérimentale, et la détermination quantitative des grandeurs qui entrent dans ces formules.

III.

On demande une étude relative à la relation qui, dans les dissolutions électrolytiques, existe entre le degré d'ionisation et la concentration; on demande en outre un aperçu critique des principales recherches faites jusqu'ici sur ce sujet.

DÉLAI: JUSQU'AU 1er JANVIER 1904.

I.

Au milieu du 17e siècle il s'est développé au Japon (voir Cantor, *Vorlesungen über Geschichte der Mathematik*, Bd. III, 1898, pp.

646—650 et aussi *Revue semestrielle des publications mathématiques*, T. VI, 2e partie, pp. 18—23) une science mathématique particulière, dont on ne sait pas au juste jusqu'à quel point elle doit son origine à des influences européennes. Si une telle influence a existé, il n'est pas improbable que la longue hollandaise ait servi de véhicule, de sorte que cette influence aurait émané de travaux hollandais originaux ou traduits.

Quoiqu'il en soit, la Société demande une étude relative à la nature et le degré de développement de cette science japonaise, en même temps qu'une recherche de ses rapports avec la science européenne.

II.

On demande des recherches relatives a la cause, les symptômes et le développement de la maladie connue en Hollande sous le nom de „brûlure du lin" (*vlasbrand*), et aux moyens à employer pour combattre cette maladie avec succès.

III.

On demande: 1°. un aperçu des résultats obtenus jusqu'ici avec des composés cuivriques comme moyen de combattre certaines maladies végétales; 2°. de nouvelles expériences pour combler les lacunes existant encore dans nos connaissances en ce qui concerne la composition la plus convenable des composés cuivriques à employer, les maladies qu'elles permettent de guérir, l'époque la plus propice à l'arrosage, etc.; 3°. de nouvelles recherches relatives à la nature de l'action des composés cuivriques sur le champignon aussi bien que sur la plante nourricière.

La Société recommande aux concurrents d'abréger autant que possible leurs mémoires, en omettant tout ce qui n'a pas un rapport direct avec la question proposée. Elle désire que la clarté soit unie à la concision, et que les propositions bien établies soient nettement distinguées de celles qui reposent sur des fondements moins solides.

Elle rappelle, en outre, qu'aux termes d'une décision des directeurs, aucun mémoire écrit de la main de l'auteur ne sera admis au concours, et que même, une médaille eût-elle été adjugée, la remise n'en pourrait

avoir lieu, si la main de l'auteur venait à être reconnue, dans l'intervalle, dans le travail couronné.

Les manuscrits des réponses ne seront pas rendus.

Les plis cachetés des mémoires non couronnés seront détruits sans avoir été ouverts. Il en sera toutefois excepté les plis accompagnant des travaux qui ne seraient reconnus qu'une copie d'ouvrages imprimés, auquel cas les noms des auteurs seront divulgués.

Tout membre de la Société a le droit de prendre part au concours, à condition que son mémoire, ainsi que le pli, soient marqués de la lettre L.

Le prix offert pour une réponse satisfaisante à chacune des questions proposées, consiste, au choix de l'auteur, en une *médaille d'or* frappée au coin ordinaire de la Société et portant le nom de l'auteur et le millésime, ou en une somme de *cent-cinquante florins*; une prime supplémentaire de *cent-cinquante florins* pourra être accordée si le mémoire en est jugé digne.

Le concurrent qui remportera le prix ne pourra faire imprimer le mémoire couronné, soit séparément, soit dans quelque autre ouvrage, sans en avoir obtenu l'autorisation expresse de la Société.

Les mémoires, écrits lisiblement, en *hollandais*, *français*, *latin*, *anglais*, *italien* ou *allemand* (mais non en caractères allemands), doivent être accompagnés d'un pli cacheté renfermant le nom de l'auteur, et envoyés *franco* au Secrétaire de la Société, M. le professeur J. Bosscha, à Harlem.

Série II, Tome IV.

1e Livraison.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1900.

Première Livraison.

M. W. Beijerinck. Sur la formation de l'hydrogène sulfuré dans les canaux, et le genre nouveau Aërobacter. . . . . Page 1
J. M. van Bemmelen. Les accumulations ferrugineuses dans et sous les tourbières. Gisement, composition, formation . . . . " 19

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM. — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

Série II, Tome IV. 2e Livraison.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1901.



Deuxième Livraison.

J. C. Kapteyn. Sur la détermination des coördonnées de l'apex du mouvement solaire Page 93
C. van Eyk. Sur la formation et les métamorphoses des cristaux mixtes de nitrate de potassium et de nitrate de thallium .... „ 118
W. H. Julius. Phénomènes sur le soleil, expliqués par la dispersion anomale de la lumière .... „ 155
D. Mac Gillavry. Le mécanisme de la formation des fractures du crâne .... „ 171

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM. — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

Série II, Tome IV. 4e et 5e Livraison.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1901.

Quatrième et cinquième Livraison.

J. D. van der Waals. Contributions à la connaissance de l'équation d'état......... Page 299
P. Zeeman. Mesure de l'indice de réfraction du platine chauffé au rouge........... „ 314
P. Zeeman. Une expérience relative à la propagation anomale des ondes .... „ 318
C. H. Wind. Sur la règle des phases de Gibbs.................................... „ 323
J. D. van der Waals. L'état moléculaire du dissolvant a-t-il une influence sur la diminution de tension de vapeur produite par des sels dissous?........................ „ 332
J. L. C. Schroeder van der Kolk. De la détermination du système cristallin d'un cristal microscopique.. „ 341
F. A. H. Schreinemakers. Les tensions de vapeur des mélanges binaires et ternaires „ 346
E. van Everdingen Jr. Recherches sur les phénomènes que présentent les métaux traversés par un courant électrique ou calorifique dans un champ magnétique..... „ 371

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

Série II, Tome IV. 3e Livraison.

Archives Néerlandaises

des

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

publiées par

la Société Hollandaise des Sciences à Harlem,

et rédigées par

J. BOSSCHA,

Secrétaire,

avec la collaboration des Membres de la Société.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1901.

Troisième Livraison.

Programme de la Société hollandaise des Sciences, pour 1901 .... Page I
M. W. Beijerinck. Sur diverses formes de variation héréditaire chez les microbes. „ 213
J. D. van der Waals. L'équation d'état et la théorie du mouvement cyclique..... „ 231
F. A. H. Schreinemakers. De l'équilibre dans les systèmes de trois constituants, avec deux et trois phases liquides possibles. VI. Nouveaux exemples expérimentaux... „ 270

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.





HARLEM. — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

